

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVe. — IIe PARTIE

CINQUANTE-SEPTIÈME VOLUME DE LA COLLECTION

QUARANTE-CINQUIÈME ANNÉE

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Scientifique et Littéraire, BUSSIÈRE

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

DU DOCTEUR QUESNEVILLE

JOURNAL

DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

Comptes rendus des Académies et Sociétés savantes et Revues des progrès accomplis dans les Sciences physiques, chimiques et naturelles.

DIRECTEUR

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'École de Pharmacie

TOME CINQUANTE-SEPTIÈME DE LA COLLECTION

FORMANT

L'ANNÉE 1901

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVe. — IIe PARTIE

PARIS

CHEZ M. LE DR G. QUESNEVILLE

12, RUE DE BUCI, 12

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-CINQUIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVe — IIe PARTIE

Livraison 715 JUILLET **Année 1901**

VINGT-CINQ ANS D'ÉTUDES STÉRÉOCHIMIQUES (1)

Coup d'œil d'ensemble et rétrospectif (2)

Par le Prof. **P. Walden** (de Riga).

L'espace est rempli de germes innombrables de la vie spirituelle, a dit Liebig, mais ce n'est que dans de rares esprits qu'ils trouvent le terrain propre à leur développement ; en eux l'idée se transforme en un fait créateur. C'est ainsi que la stéréochimie à l'état latent apparut brusquement à deux penseurs.

Avec Van't Hoff (5 septembre 1874) et indépendamment de lui ces germes trouvaient leur développement chez J. A. Le Bel, qui publiait, en novembre 1874, dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, les principes fondamentaux de *la chimie dans l'espace*.

Sans aucune intention de rapetisser l'importance de ces deux fondateurs de la stéréochimie, sans vouloir en rien diminuer l'originalité des vues de Lebel et Van't Hoff, mais pour esquisser brièvement comment et pourquoi cette théorie a été créée et malgré la raillerie ou l'indifférence a finalement remporté la victoire, je vais, dans ce qui suit, m'aventurer à un aperçu historique rétrospectif.

L'autorité d'un Aristote avait relégué pendant plus de mille ans la théorie des atomes de Démocrite dans la foule des théories défigurées, interdites ou oubliées. Ce n'est qu'au commencement du XVIIe siècle qu'elle éprouva, sous l'autorité de Sennert et de Gassendi, une résurrection, une extension et une adaptation à l'état de choses modifié. D'après Sennert, les atomes n'ont ni la même grandeur, ni la même forme, mais chaque atome conserve sa forme là où il se trouve. A la même époque Gassendi, en France, suppose des atomes absolument durs qui soient de grandeur différente sphériques, ovoïdes, polyédriques, même crochus et anguleux et qui doivent être toujours en mouvement. La situation variable des atomes d'un corps est la condition même de son existence.

Le contemporain célèbre des précédents, Van Helmont, tient expressément compte de la disposition spatiale des trois substances considérées alors comme fondamentales. D'après lui, le passage de l'eau à l'état gazeux consiste en un mouvement vers l'extérieur du sulphur. Encore plus récemment, nous entendons résonner à nos oreilles ce que Robert Boyle (1627-1691) disait de l'existence de la matière, d'après lui la matière a trois propriétés fondamentales, la grandeur, la forme, le mouvement (ou le repos). La grandeur des corpuscules peut être supposée aussi petite qu'il nous plaira. Pour la forme, nous avons à notre disposition le nombre prodigieux des figures stéréométriques régulières ou irrégulières ; de même le mouvement des corpuscules peut être différent. Ceux-ci peuvent avoir une trajectoire rectiligne dans toutes les directions ou curviligne suivant les courbes les plus différentes, progressive, rotatoire ou ondulatoire pour toutes ses parties ou pour quelques-unes seulement : Boyle attribue à la forme des particules la cristallisation des corps sous une forme déterminée (voir K. Lasswitz, *Histoire de l'atomistique*). Quel que soit le nombre des éléments, dit Boyle, on verra peut-être un jour qu'ils sont constitués par des particules insaisissables, de forme et de grandeur déterminées et que c'est de la disposition et de la réunion de ces particules que résulte le multiplicité des corps composés.

Environ cent ans plus tard en 1777, C. Fr. Wenzel, dans son *Traité de l'affinité chimique*, émet cette idée que les plus fortes parties en lesquelles se laisse scinder la masse entière ou l'agrégat d'un corps ont, dans leur état de nature, une figure déterminée ; dans ces figures ou formes diverses Wenzel voit une cause de la combinaison des corps ; il en résulte que les propriétés des corps dépendent de la forme de leurs plus petites parties.

Au commencement du XIXe siècle se produisit une transformation profonde de l'ancienne théorie atomique ou corpusculaire. De 1803 à 1808, Dalton et Wollaston développaient la théorie atomique moderne qui nous apportait des renseignements et nous permettait d'en attendre d'autres, non seulement sur les masses relatives des atomes élémentaires, non seulement sur le nombre des atomes dans les

(1) Naturwissenschaftliche Rundschau, XV, n° 12-16.

(2) L'exposé historique ne paraît pas inutile, car même dans les ouvrages les plus considérables sur la stéréochimie on ne trouve pas la plupart des dates.

combinaisons, mais encore — ce qui est plus important pour le sujet qui nous occupe — sur la forme et les relations mutuelles des atomes dans la molécule. Ecoutons les paroles prophétiques de Wollaston: Je suis enclin à penser que les relations numériques ne nous suffiront pas pour expliquer leur action mutuelle (des atomes) et qu'il nous sera nécessaire d'avoir une représentation géométrique de leur disposition relative suivant les trois dimensions des corps solides ; ensuite il discute ce groupement éventuel des atomes dans le cas ou deux, trois ou quatre atomes d'une espèce s'uniraient avec un atome d'une autre espèce (1), mais si le nombre des atomes d'une sorte surpasse le nombre des atomes de l'autre, en sorte que le rapport soit de quatre à un, il peut au contraire se produire un équilibre stable si les quatre atomes sont aux sommets des quatre trièdres qui forment un tétraèdre régulier.

La première théorie des combinaisons chimiques fondée sur la considération atomique ainsi modifiée est due à *Berzélius* qui, dans sa théorie électrochimique, considérait toutes les combinaisons comme formées de deux parties : l'une électropositive, l'autre électronégative et comme susceptible de se décomposer également en ces deux parties. Dans cette théorie la question de la position relative des atomes dans la molécule ne se pose pas encore. Elle s'introduisit seulement lors de la découverte de combinaisons de même composition et de propriétés distinctes. Le premier fait de cette nature est la découverte faite en 1823 et 1824, par Wöhler et Liebig, de deux corps nettement différents et de même composition, l'*acide cyanique* et l'*acide fulminique* ; puis la découverte ultérieure de Faraday de l'éthylène et du butylène ; à partir de ce moment chaque année fournit de nouveaux exemples, parmi lesquels il faut particulièrement signaler la découverte de Kestner (1830) d'un nouvel acide, l'acide racémique, dont la composition se trouva complètement identique avec celle de l'acide tartrique déjà connu. Devant l'accumulation de ces faits Berzélius constata (1831) qu'il y a des corps qui renferment le même nombre d'atomes des mêmes éléments, mais dans lesquels ces atomes sont assemblés d'une manière distincte et qui ont, par suite, des propriétés chimiques et des formes cristallines différentes (*Jahresbericht f.* 1831, 46). C'est encore Berzélius qui, à cette occasion, introduisit les notions d'isomérie et de combinaisons para (1831), de polymérie et de métamérie (1832). Ces extensions étaient rendues nécessaires par la connaissance que l'on avait déjà de 28 de ces isomères parmi lesquels 8 seulement appartenaient à la chimie organique.

« Il est certain, dit Berzélius (*Jahresbericht f.* 1835, 247) que nous ne pouvons pas déterminer la position relative des atomes ; il est tout aussi certain qu'il existe pour chaque corps une certaine disposition sans laquelle le corps n'aurait pas les propriétés qu'il possède.

Inspiré par la découverte de l'isomérie, Dumas a également émis des considérations générales sur un certain arrangement moléculaire » (*Ann. ch. et phys.*, (2) **47**, 324, 1831), Gaudin le suivit avec ses spéculations sur la structure des combinaisons anorganiques (*Ann. ch. et phys.*, **52**, 113) (2).

Toute cette conception peut bien n'être qu'un jeu d'imagination, mais l'idée du groupement des atomes même dans les corps simples gazeux a quelque chose de séduisant, dit de nouveau Berzélius à propos de la critique de ce travail (*Jahresberichte f.* 1834, 86). A ce propos Baudrimont (*Journal de ch. médic.*, IX, 40) émet l'hypothèse que les atomes sont tous semblables et cubiques.

Le champ nouvellement découvert de la chimie organique fournit rapidement une accumulation de faits toujours nouvelle et multipliée ; on apprend à connaître des combinaisons organiques qui ne peuvent être électrolysées ; on découvre des groupements complexes atomiques déterminés, *des radicaux ;* on étudie les phénomènes de *substitution ;* par exemple le remplacement de l'hydrogène électropositif par le chlore électronégatif et dans un vol rapide nous voyons la théorie électrochimique s'élargir sous la forme de théorie des radicaux, nous voyons surgir puis disparaître la théorie des substitutions et la théorie des noyaux de Laurent (1837) ainsi que la théorie des types de Dumas (1840). C'est la théorie des noyaux de Laurent qui, pour nous, présente le plus d'intérêt, parce que nous y voyons apparaître des formes spatiales, des figures stéréométriques pour illustrer des réactions chimiques. Dans une extension plus lointaine de la théorie des noyaux. Gmelin a discuté d'une manière très remarquable la question *de la position mutuelle des atomes élémentaires*, car si l'on fait des hypothèses sur la forme des atomes pourquoi n'en ferait-on pas sur la position relative des atomes dans une combinaison ? (Léopold Gmelin, *Handbuch der Chemie*, IV, p. 27, 1848). Il précisa ses idées par de très nombreux exemples : Si, par exemple, un atome d'une matière est uni à trois atomes d'un autre élément, comme dans SO^3 ; les trois atomes d'oxygène pourraient former un triangle au centre duquel se trouverait l'atome de soufre ; pour un atome uni à quatre atomes on a peut-être un tétraèdre ; pour un atome uni à cinq atomes, comme dans PO^5, le phosphore est au centre, un atome d'oxygène au-dessus ou au-dessous et les trois autres autour de l'atome de phosphore. On conçoit le sulfate de potassium SO^3KO comme une double pyramide quadrangulaire, le gaz oléfiant C^4H^4 comme un cube dans lequel les quatre atomes de carbone occupent quatre sommets et les atomes d'hydrogène occupent les quatre sommets diamétralement opposés.

Dans le même ordre d'idées on essaie d'expliquer les différentes capacités de réaction des atomes d'hydrogène de l'acide acétique ; un seul des quatre atomes d'hydrogène doit être remplaçable par un métal par suite de sa position spéciale, puisqu'il est extérieur au noyau. C'est encore par des considérations spatiales et par la migration des atomes qu'on explique la transformation de l'esprit de vin en chroral dans laquelle la position dans l'espace peut exercer une action protectrice ; enfin l'on montre avec des schémas spatiaux la formation des éthers (par exemple à partir de l'acide acétique et de l'alcool) ; par la rotation des noyaux l'un par rapport à l'autre il se produit un rapprochement de certaines parties : un des trois atomes d'hydrogène extérieurs qui entourent le pôle oxygène de l'esprit de vin et que l'un des trois atomes extérieurs d'oxygène qui entourent le pôle carbone de l'acide acétique ; ils se réunissent en un second atome d'eau et s'éliminent ; la face du cube de l'esprit de vin qui est ainsi découverte s'unit à la face du cube de l'acide acétique également dégarni et il se forme un atome d'*Essi-*

(1) Ostwalds. — *Klassiker d. exact. Wissenschaft*, n° 3, p. 25.
(2) En 1873 parut *l'Architecture des atomes* de Gaudin.

graphète (c'est-à-dire une molécule d'éther éthylacétique). Nous sommes obligés de reconnaître que déjà, en 1848, Gmelin était plus avancé que beaucoup de nos chimistes modernes en ce sens que ses schémas dans l'espace pouvaient tourner, s'entrechoquer, s'unir l'un à l'autre, que non seulement il disposait ses molécules dans l'espace, mais qu'il les faisait également réagir dans l'espace. Gmelin exprime prophétiquement le jugement suivant sur ses propres spéculations de chimie dans l'espace : La position des atomes telle que nous venons de l'imaginer peut être exacte ou non ; les atomistes doivent convenir en tout cas que les atomes ne sont pas unis entre eux par une suite linéaire, comme l'exprime les formules ; mais qu'ils doivent se rapprocher le plus possible en raison de leur affinité, et par suite constituer des figures plus ou moins régulières et généralement spatiales. Il est de la plus grande importance de déterminer autant que possible cette position avec quelque vraisemblance ; on pourra peut-être jeter ainsi quelque lumière sur la forme cristalline, l'isomérie et d'autres propriétés, arriver ainsi à une conception exacte de la constitution des substances organiques et décider, dans maintes controverses, sur l'écriture exacte des formules rationnelles.

Les paroles prophétiques de Gmelin se perdirent sans résultat ; d'autres questions et d'autres recherches accaparaient l'intérêt des chimistes ; la vieille théorie de types faisait place à la nouvelle, celle de Gerhardt et Laurent était développée (Gerhardt, *Traité de Chimie Organique*, I, 150). En 1846, Frankland développait sa conception de la valence ou capacité de saturation des atomes ; la théorie de la quadrivalence du carbone, à laquelle Frankland et Kolbe avaient préparé le terrain, fut développée par Couper (1858) et Kékulé et il en résulta une représentation graphique des combinaisons chimiques par des formules schématiques dans le plan, par des *formules de structure*. La notion de structure chimique fut précisée en 1863 par Boutlerow et en 1864, Heintz exigea des formules qu'elles devaient donner une forme approximative de la fonction des atomes dans une molécule matérielle.

Ce n'est qu'alors qu'on en arrivait partiellement là où tendaient les paroles de Gmelin citées plus haut. De quelle sorte devait être cette forme spatiale en considérant l'atome de carbone comme le pivot de la chimie organique, en nous souvenant de sa quadrivalence vis-à-vis des autres éléments ? C'est Kékulé qui indique la réponse à cette question (*Zeitschrift f. Chimie*, N. F. 3, 218, 1867).

On peut citer l'imperfection des anciennes formules en disposant les quatre valences du carbone non pas dans un plan mais dans la direction des axes hexadriques d'un atome sphérique, en sorte qu'ils se terminent aux faces d'un tétraèdre. Simultanément, Kékulé indiqua la constitution du mésitylène comme exemple d'application pratique de son principe. Deux ans plus tard (1869) nous trouvons dans Paterno l'utilisation de ce principe : pour expliquer les isomères $C^2H^4X^2$ il suffit de supposer les quatre valences du carbone disposées dans la direction des quatre sommets du tétraèdre régulier. Dans la même année Rosenstiehl propose de représenter le benzène par six tétraèdres et J. Wislicenus, devant un nombreux auditoire, établit ce fait important qu'il existe trois modifications de l'acide oxypropionique, ce qui prouve l'insuffisance des formules de structure habituelles et, par suite les idées, que nous avons l'habitude de leur faire exprimer.

C'est le premier fait (1) *constaté d'une manière certaine montrant que le nombre des isomères peut dépasser celui que prévoit la considération structurale. Des faits comme celui-ci nous obligeront à expliquer la différence entre des molécules isomères de formule structurale identique, par des positions différentes, de leurs atomes dans l'espace et à les examiner avec des conceptions particulières* (*Berichte d. d. chem. ges.*, **2**, 550, 620). Wislicenus aboutit également à la même conclusion dans son mémoire détaillé sur ces isomères dont on ne peut se rendre compte que par cette hypothèse *que la différence a son origine dans une position spatiale différente des atomes unis les uns aux autres dans un même enchaînement* (*Ann. de chemie*, **167**, 343). Wislicenus propose pour ce genre d'isomérie le nom d'isomérie géométrique.

Lorsque Wislicenus écrivait ces mots en 1873, il ne pressentait pas qu'ils devaient être la cause directe, l'étincelle qui — plus rapidement qu'il ne l'espérait — conduisit au fait décisif. La lecture de ces paroles suggéra à Van't Hoff (2) une série de réflexions qui trouvèrent leur expression en 1874 dans la brochure *Voorstel tot uitbreiding der structuurformules in de Ruimte*. Van't Hoff examine, d'après une conception particulière, la position des atomes dans l'espace. De quelle sorte devait-elle être? Où fallait-il la prendre ? Son principe, comme l'a expliqué Van't Hoff lui-même, est un développement de l'hypothèse de Kékulé sur la quadrivalence du carbone en y adjoignant l'hypothèse que les quatre valences sont dirigées vers les quatre sommets d'un tétraèdre dont l'atome de carbone occupe le centre. Si l'on a égard au court exposé historique de la stéréochimie on doit reconnaître que la nécessité signalée hautement et à plusieurs reprises d'une extension de la théorie structurale tenant compte des faits et de leur interprétation ne pouvait être dirigée que dans le sens de la transformation des formules planes en formules dans l'espace.

Cependant, d'un autre côté, conduit par des faits et des raisonnements d'analogie à la même conception, Le Bel suivait la même voie. Déjà, au commencement de ce siècle (1820) Sir John Herschel avait découvert, sur des cristaux de quartz, une relation entre la forme cristalline et le pouvoir rotatoire optique ; suivant que la forme est droite (hémiédrie droite) ou gauche (hémiédrie gauche) on observe une rotation dextrogyre ou lévogyre. Puisque le quartz fondu (amorphe) est optiquement inactif, il est évident qu'il faut chercher la cause du pouvoir rotatoire dans la structure cristalline et en vérité dans une sorte de structure particulière, dans *la structure asymétrique* du cristal. D'autre part, à la même époque (1815), Biot avait découvert que certaines substances organiques à l'état amorphe (essence de térébenthine, solutions de sucre, de camphre, d'acide tartrique) déviaient également le plan de la lumière polarisée. Comme ces corps, le sucre par exemple, ne possédaient pas à l'état cristallin le pouvoir rotatoire, Biot

(1) Le premier fait pourrait bien être la preuve donnée par Pasteur, depuis 1848, qu'il y a quatre acides tartriques mutuellement transformables.

(2) D'après le propre aveu de Van't Hoff. Comparez avec *Lagerung*, etc., 2 (1894).

en conclut que ce n'était pas des groupements moléculaires ou des molécules cristallines qui déterminaient dans ces substances l'activité optique mais qu'elle devait être attribuée à la structure des molécules elles-mêmes (1), Biot prouva sur l'essence de térébenthine (1817) qu'à l'état de vapeur elle possède encore l'activité optique (2). De quelle sorte devait être alors cette structure des molécules elles-mêmes ? Lorsqu'on observe un tel phénomène, dit Sir J. Herschel, *il faut penser que chaque molécule a une structure asymétrique.*

Louis Pasteur arrivait également aux mêmes conclusions dans ses recherches classiques sur la forme cristalline des acides tartrique et racémique sur le dédoublement en acide *d* tartrique (dextrogyre) et en acide *l* tartrique (d'un pouvoir rotatoire lévogyre égal en valeur absolue au pouvoir rotatoire dextrogyre de l'acide *d* tartrique) sur l'apparition constante de l'hémiédrie gauche chez l'acide *l* tartrique et de l'hémiédrie droite pour l'acide *d* tartrique. Il en tirait la conclusion générale que toutes les matières optiquement actives en solution cristallisent en formes orientées, *qu'elles sont hémiédriques* (3), tandis que l'on ne trouve aucune hémiédrie dans l'acide racémique ; optiquement inactives résultent de l'union d'un molécule d'acide *d* tartrique avec une molécule d'acide *l* tartrique.

Dans son travail d'ensemble de 1860 (4) il partage les molécules relativement à leur forme en deux classes : 1° celles qui sont superposables à leur image dans un miroir (escalier droit, cube ; celles-ci possèdent un édifice symétrique) ; 2° celles qui ne sont pas superposables à leur image dans un miroir et qui peuvent se présenter sous les deux formes opposées (œnantiomorphes) (escalier tournant, vis droite et gauche, tétraèdre irrégulier). Relativement à la structure des acides tartriques actifs, Pasteur s'exprime ainsi :

Les atomes de l'acide tartrique sont-ils placés de telle sorte qu'ils suivent les spires d'une vis dextrogyre, ou qu'ils se trouvent aux sommets d'un tétraèdre irrégulier ou que, dans leur répartition, ils sont soumis à une disposition asymétrique déterminée ? Nous ne sommes pas en état de répondre à ces questions ? Mais nous ne pouvons douter qu'il y ait un groupement d'atomes qui corresponde à une dispotion asymétrique non superposable.

Ce sont ces travaux préliminaires et ces conclusions de Pasteur qui ont guidé Le Bel dans ses déductions et l'ont conduit à la découverte du carbone asymétrique ; Le Bel a publié d'abord ses idées en novembre 1874, dans une note ayant pour titre « Sur les relations qui existent entre les formules atomiques des corps organiques et le pouvoir rotatoire de leurs dissolutions (*Bull. Soc. Chim.*, [2], 22, 337 ; Note sur les travaux de J. A. Le Bel, Paris, 1891. Conférences Soc. Chim., Paris, 1892). Le Bel développe ses vues en faisant expressément abstraction des considérations de valences, sans avoir recours aux formules de structure, sans employer de formes tétraédriques. Il s'appuie seulement sur des considérations d'équilibre et de symétrie, sur les phénomènes d'isomérie en soi : un atome de carbone uni à quatre radicaux différents (soit c, x, y, z, w), — n'étant pas dans un plan, doit, par cela même, former *i* molécule asymétrique ; tout milieu dissymétrique possède l'activité optique ; lorsque deux des groupes liés à l'atome de carbone deviennent identiques (c, x^2, y, z) l'activité optique disparaît ; d'où il suit la règle pratique qu'une combinaison carbonée ne peut posséder le pouvoir rotatoire que s'il se trouve dans sa formule développée en atome de carbone uni à quatre radicaux différents (carbone asymétrique).

Allant plus loin, Le Bel conclut que les corps qui renferment une double liaison

$$\begin{matrix} x \diagdown & & \diagup z \\ & C = C & \\ y \diagup & & \diagdown w \end{matrix}$$

n'étant pas dans un plan sont également asymétriques et peuvent être optiquement actifs.

---

(1) Des recherches ultérieures ont cependant prouvé qu'il y avait encore une troisième classe de substances, celles qui sont optiquement actives aussi bien à l'état amorphe (solution) qu'à l'état cristallin : ainsi, par exemple, les différentes espèces de camphre étudiées par von Schers-Thoss et H. Traube.

(2) Les recherches ultérieures de Gerny (1864) et en particulier les mesures considérables de Ph. A. Guye et Amaral (1895) ont généralisé ces faits.

(3) Récemment Wyrouboff d'une part et de l'autre Walden, ce dernier avec un ensemble considérable de documents expérimentaux, ont nié la généralité de ce principe et ont affirmé que le pouvoir rotatoire des substances à l'état amorphe d'une part et, d'autre part, la dissymétrie cristallographique (hémiédrie, hémimorphie) sont des phénomènes différents sans relation de cause à effet, mais qui peuvent fréquemment se présenter côte à côte (*Berichte d. d. Ch ges.*, **29**, 1692, **30**, 98). Cette conception a été attaquée par H. Traube. Au contraire, dans la patrie de Pasteur, ses vues semblent généralement être considérées comme insoutenables, comme par exemple nous pouvons l'emprunter à la stéréochimie de Freundler de l'année 1899 : après l'exposé du théorème de Pasteur cité plus haut et après la démonstration au sujet de la discussion de la généralité de cette loi, Freundler s'exprime ainsi : Actuellement il (ce principe) est à peu près rejeté (page 74).

(4) Recherche sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels.

(1) Van't Hoff a consigné ses vues en détails aux différents endroits suivants :

a) *Voorstel tot nitbreiding der structuur-formules in de ruimte* (1874).

b) La chimie dans l'espace (1875).

c) *Die Lagerung der Atome in Raume,* en allemand, par F. Herrmann, avec une préface de Wislicenus (1877).

d) Dix années dans l'histoire d'une théorie (1887).

e) *Stéréochimie,* d'après le précédent, en collaboration avec Meyerhoffer (1892).

f) *Die Lagerung der Atome in Raume,* 2e édition de *c)* avec une préface de Wislicenus (1894).

g) Aus der stéréochimie, *Zeitschr. f. physik. Chem. Unter* II (1898), 23.

h) *Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie II Chemische Statik*, S. 92 (1899).

C'est V. Meyer qui a proposé en 1888 la désignation de stéréochimie au lieu de la position des atomes dans l'espace.

Nous renvoyons le lecteur à la fin de cet article pour la mention d'ouvrages stéréochimiques.

Le Bel étendit également sa conception à l'azote et précisa qu'une combinaison de la forme $Az \equiv v, w, x, y, z$, est asymétrique et peut présenter le pouvoir rotatoire. En général, on peut constater que Le Bel suppose entre les atomes une force attractive (répulsive lorsque la distance devient très petite) par quoi les radicaux qui sont réunis par une simple liaison ne sont pas orientés (principe de la liaison mobile).

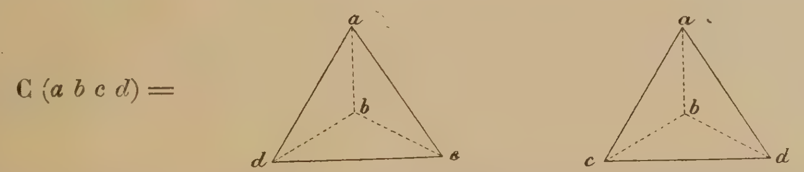
Nous avons commencé par les idées de Le Bel, quoiqu'elles aient été émises après la publication de Van't Hoff parce qu'elles laissent plus d'indépendance dans l'esquisse de la théorie de Van't Hoff, parce qu'en outre la différence entre les deux conceptions (que l'on associe généralement dans la même émission de voix) se met d'elle-même en évidence : Van't Hoff a fait son exposé dans un plus grand détail et avec une logique plus serrée ; nous la reproduisons ici d'une façon plus étendue et plus précise parce que ce sont surtout les principes de Van't Hoff qui ont servi de base aux chercheurs ultérieurs.

Les principes de Van't Hoff sont les suivants :

Le passage de la formule de constitution à la formule de configuration ne résulte pas d'un besoin purement spéculatif mais il est exigé par les faits eux-mêmes ; l'existence d'un nombre d'isomères plus grand que ne l'exprime la formule de structure provient de ce que celle-ci suppose bien la liaison atome à atome mais ne tient pas compte de la position réelle des atomes dans l'espace et de leur mouvement possible. Comme conséquence nécessaire de considérations thermo-dynamiques il faut exclure le mouvement *a priori* et, quant aux relations de position, la seule hypothèse qui paraît convenable est celle du *groupement tétraédrique.*

On imagine que les quatre affinités identiques du carbone sont dirigées vers les sommets d'un tétraèdre (pour une représentation schématique on peut employer un tétraèdre régulier) dont l'atome de carbone occupe le centre tandis que les quatre atomes ou groupes d'atomes qui le saturent occupent une position fixe. Un atome de carbone qui se trouve lié à quatre atomes ou groupes d'atomes différents prend le nom de carbone asymétrique (par exemple C (*a b c d*).

Il est, par suite, évident que la présence d'un tel atome doit déterminer l'existence de deux isomères.



Le fait d'être symétrique par rapport à un plan, l'œnantiomorphie, se traduit par la forme des deux tétraèdres ; ils représentent deux corps de pouvoir rotatoire inverse (antipodes optiques, formes *d* et *l*), les deux antipodes (par exemple les deux acides tartriques droit (*d*) et gauche (*l*) de Pasteur sont les mêmes constantes physiques (bien entendu à part le signe de l'activité optique) ; leurs propriétés chimiques ne se différencient que vis-à-vis de corps asymétriques comme Pasteur l'a déjà montré vis-à-vis des bases actives et comme cela a été prouvé dans l'action physiologique. L'union des deux molécules actives (antipodes) fournit la forme inactive ou racémique $(r) = (d + l)$.

Dans la réunion de deux atomes de carbone — ce qu'on représente schématiquement par deux tétraèdres ayant un sommet commun — dans le cas de l'identité des deux groupes par exemple a^2bc — ca^2b, on n'a jusqu'ici réalisé qu'une position unique quoiqu'on puisse imaginer deux isomères en, supposant la rotation possible autour de l'axe qui réunit les deux atomes de carbone. Au contraire, si les deux groupes sont distincts comme dans le cas *abc*C — C*dfg* nous avons deux atomes de carbone asymétriques ; en conséquence, nous avons les possibilités suivantes : Désignons par A et B les deux atomes de carbone asymétriques et, conformément à la disposition dans l'espace des deux tétraèdres opposés l'un à l'autre, représentons l'un des groupements possibles par — l'autre par + ; nous pourrons avoir

$$+A+B$$
$$+A-B$$
$$-A-B$$
$$-A+B$$

c'est à-dire quatre isomères actifs, c'est-à-dire 2^2 ; pour trois atomes de carbone asymétriques on arriverait au nombre $2^3 = 8$ et généralement pour *n* atomes de carbone asymétriques au nombre $N = 2^n$. Enfin on reconnaît que dans l'exemple cité plus haut le nombre des isomères racémiques (optiquement inactifs) doit s'élever à 2, les antipodes optiques suivants se réunissant :

1er couple $+A+B$ et $+A-B$
2e couple $-A+B$ et $+A-B$

Dans le cas de symétrie des deux atomes de carbone asymétriques, c'est-à-dire dans le cas de *abc*C — C*abc* il est facile de voir qu'il y a seulement deux modifications actives $-A-A$ et $+A+A$ et qu'il apparaît en outre une méso-forme inactive par compensation intérieure $(+A-A)$ que l'on ne doit évidemment pas confondre avec la forme racémique

$$+A+A \quad \text{et} \quad -A-A.$$

De ce qui précède il résulte pour les atomes de carbone saturés les règles suivantes :

1. Tout corps optiquement actif en solution renferme au moins un atome de carbone asymétrique ; par suite de la possibilité de deux configurations non superposables il y a pour tout isomère optique une forme symétrique (antipode optique) ; la réciproque n'est pas nécessairement vraie.

Tout corps renfermant un atome de carbone asymétrique ne montre pas nécessairement le pouvoir rotatoire en solution.

α) Par suite d'une compensation intérieure des deux atomes de carbone asymétriques il peut se produire l'inactivité optique.

β) Par suite de racémisation (réunion de quantités égales de deux antipodes) deux corps actifs peuvent engendrer des combinaisons inactives : les corps racémiques sont scindables (dédoublables) en leurs emprunts optiques.

Dans le cas d'une double liaison dans le schéma tétraédriques deux sommets viennent en coïncidence; il y a une arête tétraédrique commune et par suite la rotation du tétraèdre ne se trouve plus libre comme dans les cas dont il a été question plus haut.

Enfin il est facile à démontrer que dans ce cas les quatre groupes a, b, a, b se trouvent dans un plan dans la combinaison $abC = Cab$, l'asymétrie est par suite impossible et il ne faut pas s'attendre à trouver l'activité optique dans la combinaison. Au contraire, il se présente ici une autre sorte d'isomérie puisqu'on peut imaginer deux positions pour la situation mutuelle des quatre groupes.

$$\begin{matrix} a - C - b \\ \| \\ a - C - b \end{matrix} \quad \text{et} \quad \begin{matrix} a - C - b \\ \| \\ b - C - a \end{matrix}$$

d'après cela on doit s'attendre à deux isomères pour le symbole $abC = Cab$ ou $abC = cd$.

Pour le cas d'une triple liaison on peut démontrer à l'aide du schéma tétraédrique que pour le type $aC \equiv Cb$ on ne peut imaginer ni activité (asymétrie) ni isomérie.

Tels sont dans leurs grandes lignes les résultats principaux que Van't Hoff déduit en 1874 de sa conception fondamentale sur la nature et la forme de l'atome de carbone, résultats qui, dans leur clarté et leur simplicité, devaient être si féconds parce qu'ils expliquaient sans difficulté ce qui existait déjà, prévoyaient de nouveau et ouvraient aux chimistes un champ d'expérience immense.

Cette nouvelle théorie aurait pu compter sur un acceuil favorable, car elle donnait avec une rare supériorité un corps à une idée pressentie depuis longtemps et cherchée de différents côtés sans abandonner le terrain du développement naturel, continu, de la chimie théorique, puisqu'elle n'était qu'une extension logique de la théorie structurale.

Indifférence et même plus, calomnie haineuse de l'auteur et de sa théorie, furent les réponses que recueillit Van't Hoff de ses contemporains. Il convient d'autant plus de mentionner particulièrement ceux qui, grâce à la force de leur individualité, accueillirent et soutinrent la jeune théorie si mal réputée.

J. Wislicenus s'est rallié depuis 1887 (et encore plus récemment en 1897) à l'œuvre de Van't Hoff. H. Landolt en 1879 (Pouvoir rotatoire des substances organiques) et dans la nouvelle édition de 1898 observa et travailla dans une large mesure les idées de Van't Hoff.

La stéréochimie doit à ces savants éminents plusieurs années de son existence officielle ([2]).

Pour l'examen des idées fondamentales stéréochimiques développées plus haut les voies étaient multiples. Déjà dans sa première brochure (1874 et 1877) Van't Hoff avait prouvé que sur les vingt types alors connus pour lesquels on avait constaté l'activité optique en solution tous — d'après leur formule de constitution — renfermaient un ou plusieurs atomes de carbone asymétriques et deuxièmement qu'on ne connaissait alors aucune combinaison qui présentât l'activité optique sans renfermer d'atome de carbone asymétrique puisque le seul cas d'exception (le styrol) avait été prouvé par Van't Hoff comme ne l'étant qu'en apparence. Par la suite surgissent de nouvelles et nombreuses exceptions, correspondant à des combinaisons carbonées qui devaient être actives sans cependant renfermer de carbone asymétrique.

Dans tous les cas il ne s'agissait que d'exceptions apparentes dues à des impuretés actives ou a une constitution inexacte) ce qui fut bientôt indubitablement prouvée, pour l'alcool propylique par Henninger, pour l'iodure de triméthyléthylosibienne par Le Bel, pour la β-picoline par Landolt, pour la papaverine par Goldschmidt, pour l'acide chlorofumarique par Van't Hoff et Walden, pour l'acide chloromaléïque par Walden, pour le tannin par Walden, pour la limonène par Wagner, et pour l'acide oxypyruvique par Aberson (1899). En troisième lieu Van't Hoff prouva que l'activité disparaît dans les dérivés des corps actifs dans la formation desquels disparaît l'asymétrie du carbone (par exemple dans les acides succinique, maléique formés à partir de l'acide *l* malique ; Le Bel fit la même preuve sur les dérivés de l'alcool amylique lévogyre). Naturellement l'inactivité peut résulter sans aucune perte, mais par racémisation ou par compensation interne, des atomes de carbone asymétriques dans les dérivés comme cela se produit, par exemple, dans le passage de l'acide *l* malique à l'acide bromosuccinique inactif. Il n'y a là aucune contradiction de principe vis-à-vis de la théorie ; Walden l'a bien montré en obtenant l'acide bromosuccinique actif en variant le choix des circonstances expérimentales.

Une quatrième catégorie de vérifications de la théorie du carbone asymétrique consiste dans les essais de dédoublement. Si l'hypothèse de Le Bel et Van't Hoff est exacte, c'est à-dire que l'inactivité dans le cas d'un atome de carbone asymétrique est due à une racémisation et tient à ce qu'un tel corps est formé de parties égales des deux antipodes (modifications également actives mais en sens inverse),

---

(1) Au commencement Van't Hoff avait encore pensé à une autre éventualité ; en dehors des cas α et β l'atome de carbone asymétrique pouvait encore être inactif, le caractère spécial des quatre groupes pouvant exercer une influence sur la grandeur du pouvoir rotatoire et même lui donner la valeur 0. Cela pouvait, par exemple, se présenter dans le cas de combinaisons halogénées. Les recherches de Lebel et en particulier celles de Walden ont cependant levé la restriction apparente.

(2) Il faut mentionner qu'un des physico-chimistes (W. Ostwald) les plus éminents, soutint en 1878, la thèse: « On peut déterminer la position dans l'espace de l'atome à l'intérieur de la molécule. *Doctor dissertation* Dorpat).

cela exige de réaliser la séparation du corps inactif, c'est-à-dire son dédoublement en deux isomères optiques. Les trois méthodes de dédoublement nécessaires avaient déjà été imaginées par Pasteur ; il avait lui-même établi que l'acide racémique pouvait être dédoublée en ses composants (acides *d* et *c* tartriques) (1).

1) Par la cristallisation de sels bimétalliques, par exemple du racémate sodico-ammonique (1848).

2) Par cristallisation de leurs sels avec les bases alcaloïdiques (optiquement actives et par suite asymétriques) par exemple les alcaloïdes de quinquina (1853).

3) Par l'action biologique des champignons (par exemple le penicillium glaucum) : l'une des modifications disparaît, l'autre restant inattaquée (découvert en 1858).

Au commencement on avait bien souri au sujet de la possibilité de dédoublement affirmée par Van't Hoff et Le Bel de tous les corps inactifs possédant un atome de carbone asymétrique alors qu'on ne connaissait qu'un seul exemple, le dédoublement opéré par Pasteur de l'acide racémique obtenu d'ailleurs à partir des acides tartriques actifs; et il paraissait certainement très hasardé, en se fondant uniquement sur cet exemple et croyant à l'exactitude de leur théorie de prévoir le dédoublement de tous les corps absolument précédés, indépendamment de l'histoire de leur formation. Mais bientôt le sourire compatissant fit place à une sincère admiration lorsque Le Bel, s'attaquant à l'alcool amylique inactif, réalisa à partir de 1878 à l'aide de la troisième méthode de Pasteur, une série de dédoublements des alcools inactifs. En 1888, Bremer réalisa le dédoublement de l'acide malique au moyen de la cinchonine ; en 1882, Lewkowitsch au moyen de la méthode des moisissures rend actifs les acides phénylglycolique, lactique et glycérique inactifs ; en 1886, Ladenburg réalise la première synthèse d'un alcaloïde actif en dédoublant la conicine artificielle inactive au moyen des tartrates (*Berichte, d. d. Ch. Ges.* **89**, 2578) ; l'année 1890 vit se produire sur le domaine de la stéréochimie un fait chimique très important, la synthèse réalisée par E. Fischer des sucres naturels actifs du groupe de la mannite dédoublés par les moisissures et la levure de bière. Au moyen de la cristallisation des sels de strychnine et de morphine qui sont employés à cet usage pour la première fois, Fischer réalise la préparation artificielle des deux modifications optiques de la mannite, du mannose et du lévulose. (*Berichte d. d. Ch. Ges* **23**, 870, 2114). L'application de la méthode des moisissures conduisit Le Bel (1891, *C.R.* **112**, 724) à la découverte de l'activité optique de l'azote asymétrique ; il put obtenir un chlorure d'isobutylpropyléthylméthylammonium lévogyre.

Ce fait resta longtemps isolé et ne put pas être confirmé par d'autres cherchers (Wedekind, Marckwelds) ; ce n'est qu'en 1899 qu'on put le constater de nouveau de deux côtés et par deux méthodes différentes : Le Bel dans une répétition de ses premiers essais, en trouva une confirmation complète (*C. R.*, **129**, 548). W. J. Pope et St-Jean Peachey réussissent à dédoubler la base du α-benzylphénylallylméthylammonium ; au lieu de la combiner comme on l'avait fait jusqu'alors avec un acide organique faiblement optiquement actif, ils utilisèrent un nouvel acide l'acide camphosulfonique droit ; par cristallisation dans l'acétone du sel obtenu ils obtinrent les deux formes de la base ammoniée indiquée (*Journ. of Chem. Soc.*, 1899, 1127).

Les exemples que nous venons d'indiquer sont éloquents et montrent le génie divinatoire des créateurs de la stéréochimie. Les exemples classiques cités plus hauts relatifs, à l'emploi et au rôle des méthodes de dédoublement de Pasteur, n'ont pas épuisé le nombre des dédoublements à réaliser : jusqu'à aujourd'hui on a réalisé en tout ; d'après la première méthode : deux dédoublements ; d'après la seconde méthode 36 dédoublements d'acides et 19 dédoublements de bases ; d'après la troisième méthode on a obtenu 14 acides et 11 bases actives.

Pour que cette statistique soit complète il ne faut pas oublier le dédoublement spontané, c'est-à-dire la séparation par cristallisation des formes racémiques ou cristaux hémièdres droits et gauches qui peuvent être séparés l'un de l'autre par triage mécanique ; d'après sa nature ce phénomène ressort de la première méthode de Pasteur. Les corps amidés (asparagine, Körner et Menozzi, Piutti) ; lactones (E. Fischer) et corps hydroxylés (isohydrobenzoïne, Erlenmeyer) et tout dernièrement l'acide usnique (Widman) en tout 11 corps présentant le dédoublement spontané. On a donc réalisé jusqu'ici par les méthodes de Pasteur 93 dédoublements : c'est-à-dire autant de preuves analytiques de l'exactitude de l'atome de carbone asymétrique racémique ; d'autre part, le nombre de ces preuves s'accroît encore par la synthèse directe de combinaisons racémiques (inactives) obtenues en mélangeant poids égaux des deux isomères actifs inverses. Actuellement on connait plus de 100 types sous leurs diverses modifications optiques.

La théorie de Le Bel et Van't Hoff qui unit le pouvoir rotatoire et l'atome de carbone asymétrique a, jusqu'ici, été constamment confirmée par les faits ; les objections qui ont été soulevées ont disparu à la suite de nouvelles recherches ; par exemple il en a été ainsi de celle qui a été soulevée par A. von Baeyer. Se fondant sur une constitution inexacte du limonène et d'autres terpènes, A. v. Baeyer fut amené à affirmer que « le pouvoir rotatoire ne peut servir de guide aux chimistes dans ce domaine mais que bien au contraire, la physique moléculaire doit conformer ses théories aux résultats des chimistes. L'objection de Ladenburg que les conclusions de Baeyer reposaient sur un point de départ faux, reçut immédiatement sa confirmation, d'une part de Wagner qui détruisit l'affirmation de Baeyer et, d'autre part, de F. Tiemann et Semmler qui arrivèrent au même résultat, « contrairement à l'idée exprimée par A. von Baeyer la théorie du carbone asymétrique de Le Bel et Van't Hoff s'applique également aux combinaisons cycliques sans qu'une modification paraisse nécesssaire pour le moment ». Cédant à la puissance du fait, A. von Baeyer retira aussitôt son affirmation que l'activité du limonène n'est pas d'accord avec la règle de Van't Hoff ».

---

(1) Il a été question récemment d'une nouvelle méthode de dédoublement peut-être susceptible de développement : Marckwald et Mackenzie, *Berichte d. d. Chem. Ges.* **32**, 2130, **33**, 208. Walden, *id.*, **32**, 2703. E. Fischer, *id.*. **32**, 3617 (1899).

Le nuage menaçant qui, sous la forme de cette attaque avait plané sur la théorie de Le Bel et Van't Hoff, une fois dissipé par ses partisans, l'énorme importance de la théorie comme moyen de diagnose dans les questions de constitution et les centaines de formules qui avaient été déduites avec son aide restèrent ainsi acquises. La théorie du carbone asymétrique a eu comme conséquence d'abord une restriction, ensuite une extension des formes isomériques. D'après Pasteur, tout corps actif devait se présenter sous quatre modifications, une forme dextrogyre, une forme levogyre, une forme inactive dédoublable et une forme inactive indédoublable ; d'après cela les corps renfermant, soit un, soit trois carbones asymétriques ou même davantage devaient, de la même manière, donner quatre isomères.

Ce que nous venons d'exposer montre l'inexactitude de cette hypothèse : la théorie n'exige que trois isomères (deux actifs et un racémique) pour un atome de carbone asymétrique ; elle en exige déjà six (quatre actifs et deux racémiques) pour deux atomes de carbone asymétriques (par exemple *abc*C — C*def*). Dans tous les cas l'expérience a confirmé les prévisions de la théorie de Le Bel et Vant' Hoff mais n'a pu au contraire vérifier celles de Pasteur. Comme justification il suffit de citer les travaux de Fischer. Ses synthèses dans le groupe des sucres et les déterminations de configuration des stéréoisomères qui les ont accompagnées ([1]) sont, par leur étendue et leur importance, un monument durable de la stéréochimie et de la chimie synthétique.

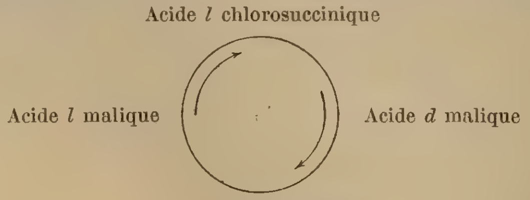
La théorie du carbone asymétrique a prouvé également sa fécondité dans l'étude pénible des terpènes et du camphre, — les travaux d'avant garde des Wallach, Tiemann et Semmler, Wagner, Baeyer, Bredt, Aschan, March, Tilden, Kipping, Backmann, Bertram et Gildmeister en sont un brillant témoignagne.

L'action vivifiante de la théorie de Le Bel et Van't Hoff s'est manifestée en outre d'une manière frappante dans une autre direction, en particulier dans l'étude en soi des isomères optiques comme dans l'étude du pouvoir rotatoire et de ses valeurs numériques. En 1879, Landolt énumérait environ 300 substances optiquement actives ; au bout de vingt ans le nombre s'élevait déjà au-delà de 800 ; en 1879, l'étude physique des isomères optiques n'était pas encore commencée ; en 1899 on possède déjà un ensemble de faits considérables embrassant les propriétés optiques (pouvoir rotatoire et réfractif, les points de fusion et d'ébullition, la solubilité, les poids spécifiques, la forme cristalline, les constants d'affinité, etc... En 1879 on ne connaissait sur les racémiques que ce qu'avait fait Pasteur à propos de l'acide tartrique ; actuellement il y a sur ce sujet toute une littérature, lorsque Walden et J. Traube, par de nouveaux faits, eurent donné un nouvel intérêt à la question des indices des formes racémiques.

Cette question a été poursuivie par Ladenburg, Pope et Kipping. Roozeboom, et est entrée dans une nouvelle phase ; Kipping et Pope, d'abord, ont démontré cristallographiquement qu'il existait non seulement des combinaisons racémiques mais aussi des *pseudoracémiques*, à côté desquels se rangent en outre les mélanges inactifs. Ensuite, Bakhuis-Roozeboom a publié ses recherches sur *la solubilité et le point de fusion considérés comme critères des combinaisons racémiques, des mélanges cristallins pseudo-racémiques et des mélanges inactifs.* Nous devons à Van't Hoff et à ses élèves (Van Deventer, Goldschmidt, Jorissen, Dawson, Kenrick, Müller), des recherches profondes sur le phénomène du *dédoublement spontané* et sur *le point de transformation.* Enfin le mécanisme de la racémisation a reçu quelque éclaircissement du phénomène auquel Walden a donné le nom *autoracémisation* et d'après lequel, par exemple les éthers brômosucciniques actifs se transforment peu à peu et d'eux-mêmes en forme inactive par perte de leur activité.

Le second ordre de recherches dont nous avons parlé plus haut, l'étude du pouvoir rotatoire et de ses valeurs numériques, a été particulièrement édifié depuis 1890, 1893, lorsque Ph. A. Guye publia son hypothèse sur le *Produit d'asymétrie* ; celle-ci a pour but de déduire le signe et la grandeur du pouvoir rotatoire d'une formule mathématique dans laquelle rentrent les masses des quatre radicaux reliés à l'atome de carbone asymétrique. L'examen de cette hypothèse, la préparation et l'étude optique de nouveaux corps actifs a été l'objet de recherches de la part de Guye et ses élèves (Freundler entre autres), de Wallach, Binz, H. Goldschmidt, Purdie, Walker et, en particulier, de Frankland et Walden ; alors que Guye trouvait un accord satisfaisant entre les exigences de son hypothèse et les résultats expérimentaux. Walden put démontrer, dès 1894, sur des exemples nombreux et autrement choisis que, ni qualitativement, ni quantitativement, ni dans le signe, ni dans la grandeur du pouvoir rotatoire, il n'y a accord entre les faits et l'hypothèse et qu'il doit en être ainsi car c'est bien moins la masse que la nature du radical (ou de l'élément), son mode de liaison, sa position, en un mot, le type du carbone asymétrique qui doivent déterminer le sens et la grandeur de la rotation ([1]).

Il faut encore mentionner une découverte particulière qui a été faite par P. Walden, la transformation directe d'un isomère optique en son inverse ; sans avoir recours à la racémisation et au dédoublement ultérieur il réussit à réaliser sur l'acide malique actif le processus optique suivant :



(1) Voir les travaux de Fischer, *Berichte d. d. Ch.-g*, **24**, 1836, 2683. Voir aussi le *Moniteur*, Quesneville, 1893, p. 81, 187, **27**, 384, 8189, 3221, 433, 589, **29**. 3177.

(2) *Zeitschr. f. physik. Chem.* **28**, 494, 1899. Comparez avec Centnerzwer, *id.*, **29**, 715.

Ici s'arrête notre description des résultats de la théorie du carbone asymétrique ou de l'isomérie optique ; étant donné son importance et les recherches pratiques qu'elle a déjà suscitées nous avons dû consacrer à cette théorie un examen serré, plus serré qu'on ne peut l'exiger pour le domaine stéréochimique dont il va maintenant être question.

La *stéréochimie de l'atome de carbone doublement lié* a été d'abord, par Van't Hoff, non seulement développée mais encore examinée au point de vue des faits alors connus et confirmée par suite.

Conformément aux deux configurations possibles indiquées plus haut, l'acide COOH. CH = CH. COOH devait, par exemple, se présenter sous deux modifications stéréoisomères ; on les connaît effectivement sous le nom d'acides maléïque et fumarique ; comment, dès lors, pouvait-on déterminer la configuration correspondant à chacun d'eux ? A l'acide maléïque devait-on attribuer la formule

```
CH — COOH                    CH — COOH
||             ou            ||
CH — COOH            COOH — CH
```

« De cette circonstance que l'acide maléïque se transforme facilement lorsqu'on le chauffe en son anhydride et qu'il n'en est pas de même pour l'acide fumarique nous pouvons conclure que les deux groupes carboxylés de cette combinaison se trouvent dans le voisinage le plus immédiat et que, pour cette raison, il faut attribuer à l'acide maléïque celui des deux symboles stériques dans lequel les groupes carboxyles paraissent être le plus rapprochés, tandis que l'autre symbole reviendra à l'acide fumarique (1). » Dans la suite, pour cette sorte d'isomère, une foule de documents importants furent fournis par Wislicenus, Faworsky, Fittig, Liebermann, Griner, Saytzeff, Semenow, etc. C'est, en particulier, le mérite de Wislicenus d'avoir reconnu les causes profondes du passage de la forme instable (cis) à la forme stable (trans) et d'avoir, par des spéculations ingénieuses, découvert de nouveaux moyens pour déterminer la configuration des deux modifications. Il a, du même coup, fourni une extension de la théorie de la position spatiale des atomes.

Aux théorèmes de Van't Hoff que deux atomes de carbone réunis par une liaison simple peuvent tourner librement autour d'un axe et que, au contraire, cette liberté n'existe plus dans le cas des liaisons doubles ou triples, Wislicenus ajouta les théorèmes ultérieurs que « les affinités spécifiques des atomes élémentaires liés avec les atomes de carbone agissaient sur ceux-ci pour les orienter et pouvaient, en conséquence, être utilisés pour prévoir la position spéciale des substituants ; on a admis ainsi des configurations *favorisées* ou *moins favorisées* ; ces derniers n'étant, en somme, pas capables d'existence mais tendant à se transformer dans les premières ; la position moins favorisée peut-être, cependant fixée par formation d'un cycle (par exemple dans le cas des acides dicarboniques par formation d'un anhydride) ; dans le passage d'une triple liaison à la double liaison la configuration du produit d'addition qui se forme peut être prévue *a priori* ; la migration des systèmes carbonés doublement liés (par exemple la transformation de l'acide maléïque en acide fumarique sous l'influence de petites quantités d'acide bromhydrique), s'effectue de telle manière que la combinaison non saturée instable se transforme intermédiairement, par addition de deux radicaux, en une combinaison saturée et par libre rotation, du reste, dans plusieurs cas, prend la position favorisée puis, par départ successif, revient de nouveau à la combinaison peu saturée (2). A la suite de nombreuses objections, en particulier de la part de A. Michaël, Fittig et Anschütz, Wislicenus a dû appuyer sa manière de voir par des expériences ingénieuses. De cette manière, les problèmes stéréochimiques et les recherches sur ces sujets entrèrent dans la sphère d'intérêt général et, en effet, depuis cette époque on peut constater l'importance toujours croissante de la stéréochimie par l'accumulation visible des recherches et des discussions stéréochimiques. Les recherches physico-chimiques, en particulier les déterminations d'affinités d'Ostwald, Walden, etc., l'étude des relations d'équilibre de Bancroft, l'étude des catalyseurs produisant la migration de Skraup ont également rendu des services non négligeables sur le domaine de l'isomérie géométrique à ces questions d'actualité et de polémique.

L'action vivifiante de Wislicenus sur la stéréochimie que nous venons de discuter avait été précédée, en 1895, par une extension de Baeyer (3) des principes fondamentaux de Le Bel et Van't Hoff. A. v. Bayer : 1° imagina une théorie de la formation des cycles qu'il attribua à des causes stéréochimiques, et 2° donna une théorie des liaisons double et triple (théorie de la tension), dans laquelle il expliquait les particularités physiques et chimiques qui se présentent alors (données thermiques, propriétés explosives) par le changement des directions d'action des valences qui se produit pour les échanges de valences multiples et par la tension qui en résulte. De cette première extension, A. v. Baeyer tira bientôt une théorie non moins intéressante sur le benzène et l'*asymétrie relative* qui trouva une application dans l'étude stéréochimique des acides hydrotéréphtaliques (4). En complétant les principes posés par J. Wislicenus et A. v. Baeyer, C. A. Bischoff (5) (1891) fixa les règles pour *la construction des configurations favorisées* dont il se servit dans ses études considérables sur les séries succinique et glutarique et qui le conduisirent à la production de son *hypothèse dynamique* ; d'après celle-ci, la non-existence de types isomères géométriques déterminés que l'on peut construire, de même que la formation d'anhydrides, dépend des *collisions* des groupes répulsifs, dépend par suite de relations dynamiques particu-

(1) Comparez Landolt : « Le pouvoir rotatoire optique des substances organiques, 268 (1898) » ainsi que le travail d'ensemble de Walden, *Journ. d. russ. physico. chem. gesellsch.*, 1898 ; de même que la présence de l'activité optique est un phénomène d'un caractère purement constitutif, la grandeur de l'activité est essentiellement déterminée par des facteurs constitutifs. — (2) *Lagerung der atome*, 1877, p. 21.

(3) J. Wislicenus. — *Sur la disposition des atomes dans l'espace*, 1887, 2e édition, 1889 ; les conceptions de Wislicenus ont été adoptées également par Le Bel et Van't Hoff.

(4) *Berichte d. d. chem. ges.*, **18**, 2277. V. Meyer (*id.*, **23**, 582) s'exprime contre la théorie de la tension de Baeyer. — A. Naumann a omis également des considérations stéréo-mécaniques sur la liaison uni et polyvalente (*Berichte*, **23**, 477). — (5) *Ann. d. chemie*, **245**, 103, **258**, 182. — (6) *Berichte*, **24**, 1085, **23**, 620.

lières déterminées par la position dans l'espace et la forme des atomes particuliers et des complexes atomiques. A la même époque, à la suite de recherches sur *les relations entre les réactions de substitution et la grandeur des atomes ou des molécules substituants*, Kehrmann [1] avait donné l'impulsion à une nouvelle sorte de recherches stéréochimiques, en particulier à la détermination du rôle des propriétés spatiales de la molécule sur le cours des réactions chimiques [2].

V. Meyer étudia, à partir de 1874 [3], la formation des éthers, détermina par des essais quantitatifs l'influence de radicaux différents sur le rendement et attribua la difficulté ou l'impossibilité de la réaction à des causes stéréochimiques — le rempli de l'espace par les groupes voisins du carboxyle ; — il traduisit de la même manière l'absence de formation des oximes. D'autre part [4], C. A. Bischoff, depuis 1895, dans ses études sur les enchaînements a essayé, en assimilant les faits, de prouver que non seulement le poids moléculaire et le nombre des radicaux mais encore la manière dont ils remplissent l'espace et la nature de leur mouvement vibratoire intervenaient dans la formation de l'enchaînement. Ici se termine notre description du développement *de la stéréochimie du carbone*. En 1874, Van't Hoff n'avait pas en vue la *stéréochimie de l'azote* et celle-ci n'a été qu'effleurée par Le Bel sous sa forme la plus générale dans une indication relative à l'atome d'azote pentavalent ; l'introduction de la théorie du carbone tétraédrique fut déterminée par une nécessité scientifique ; il n'existe, au contraire, aucune nécessité de théorie de la position spatiale de l'atome d'azote. Ce n'est que par la découverte de nouveaux faits inexplicables avec les formules de structure habituelles que l'on fut amené à étendre à l'atome d'azote les principes de Le Bel-Van't Hoff. C'est une recherche mémorable de Wislicenus (1873) qu'il faut considérer comme la cause directe de la création de la stéréochimie par Van't Hoff ; à l'origine des considérations sur la stéréochimie de l'azote nous devons placer une découverte de Goldschmidt qui fut faite déjà en 1883, la découverte des dioximes isomères du benzyle [5]. Ce fait resta longtemps isolé jusqu'en 1887, où Beckmann [6] put montrer l'existence de deux modifications isomériques pour la benzaldoxime ; l'intérêt chimique pour la famille des oximes s'accrut encore lorsque les années suivantes, V. Maeyer [7] et K. Anwers démontraient l'identité de structure pour les benzildioximes de Goldschmidt, tandis que Beckmann supposait une structure différente pour ses deux benzaldoximes. Pour expliquer l'isomérie des benzildioximes V. Meyer et Auwers proposaient une hypothèse qui — en l'absence d'atomes de carbone asymétriques — et en admettant la possibilité d'une rotation limitée des deux atomes de carbone saturés x du système

$$\begin{array}{c} \overset{x}{C} = Az(OH) \\[-2pt] C^6H^5 — \\ | \\ C^6H^5 — \underset{x}{C} = Az(OH) \end{array}$$

rendait admissibles trois configurations isomères ; en quelque sorte, comme confirmation de leur hypothèse, les deux auteurs ne tardèrent pas à trouver la troisième dioxime du benzile de structure identique aux deux premières. L'hypothèse de V. Meyer et Auwers explique ainsi l'existence des trois dioximes de benzile par une isomérie carbonée, tandis que l'isomérie des autres oximes (aldoximes, par exemple) et dérivés de l'hydroxylamine devait être due à des causes essentiellement différentes. C'est encore le mérite de H. Goldschmidt [8] d'avoir montré, par des expériences, que l'on ne pouvait pas admettre cette distinction entre oximes et, par suite, qu'on ne pouvait pas admettre l'hypothèse de Meyer et Auwers. L'isomérie des benzaldoximes comme celle des benzildioximes qui ont la même structure tient à la même cause : elle est de nature stéréochimique et ne peut s'expliquer par les hypothèses antérieures. En se fondant sur cette situation telle que la laissait Goldschmidt, A. Werner et Hantzsch [9] publièrent, en 1890, leur mémoire sur « la disposition des atomes dans l'espace dans les molécules azotées ». Ces savants partaient du principe suivant : « les trois valences de l'azote trivalent ne sont pas en toutes circonstances dans le même plan avec l'atome d'azote », Ils transportèrent à la double liaison carbone et azote C = Az — et azote-azote — Az = Az, les principes développés par Van't Hoff pour la double liaison carbonée C = C et arrivèrent à une interprétation extrêmement simple de toutes les isoméries connues jusqu'ici pour les aldoximes, cétoximes, acides oximidocarbonique, diazoïque, etc. ; l'analogie avec l'isomérie géométrique du carbone éthylénique s'imposait d'elle-même.

Tandis que H. Goldschmidt [10] admettait l'hypothèse de Werner Hantzsch, V. Meyer la combattait [11]. Grâce aux investigations infatigables dans ce domaine par Hantzsch et Werner [12] leur hypothèse a été admise de plus en plus, surtout depuis que d'autres savants (Angeli, Franchimont, von Miller et Plöchl, Kehrmann, Auwers, H. Goldschmidt, Behrend, Smith, Schall, Marckwald, Anschütz, Lossen, etc.), ont trouvé de nombreux isomères exigés par la théorie et depuis aussi que Van't Hoff a fait siennes les conceptions de Werner et Hantzsch [13]. Egalement du côté physicochimique les oximes ont été soumises à une étude attentive ; Trapesonzjanz et Brühl, par exemple, les ont étudiées spectrométiquement et Carveth, Cameron et Abegg ont effectué des recherches relatives à la stabilité des oximes stéréoisomères.

Si la stéréoisomérie des aldoximes, des acides aldoximes carboniques, des cétoximes, des acides hydroximiques et des dioximes, hydrazones et carbazides a été suffisamment expliquée et précisée d'une

(1) *Berichte*, **23**, 130 (1890), **21**, 3315, **23**, 3557.
(2) Voir : la description détaillée de M. Scholt. L'influence du rempli de l'espace sur le cours des réactions chimiques (Stuttgard, 1899). Egalement E. Fischer. — *Berichte*, **33**, 345. W. Ostwald. — *Zeitschr. f. physik. chem.*, **32**, 429. — (3) *Berichte*, **27**, 510, 1580, 3146. — (4) *Berichte*, **28** à **32**.— (5) *Berichte*, 16, 2176 (1883).
(6) *Berichte*, 20, 2766. — (7) *Berichte*, **21**, 784, **22**, 705, **23**, 590. — (8) *Berichte*, **22**, 3114 (1889).
(9) *Berichte*, **23**, 11 (1890). — (10) *Berichte*, **23**, 2177 (1890). — (11) *Berichte*, 23, 597, 2403.
(12) *Berichte*, **24**, 13 à 61, **25**, 2164, 3511 et années suivantes. — Hantzsch et Miolati. — *Zeitschr. f. phys. ch.* **10**, 1. Exposé détaillé de la théorie dans la stéréochimie de Hantzsch (1893) et dans sa traduction française de Guye et Gautier. Voir également W. von Rhyn, — *Stéréochimie de l'azote*, Zürich, 1897.
(13) *Position des atomes*, 1894, p. 127.

manière non équivoque il n'en est pas encore de même, d'autre part, de la question de la configuration des diazoïques a — Az = Az — b. Tandis que Hantzsch considère les deux groupes de diazoïques comme de structure identique et stéréoisomères, d'autres savants et, en particulier, Bamberger, considèrent ces combinaisons (diazoïques normaux et isodiazoïques) comme de structure différente (1).

Relativement à la stéréochimie de l'azote incorporé dans un noyau cyclique, Ladenburg, en particulier, a fourni des documents théoriques et expérimentaux. En chauffant la conicine et la pipécoline Ladenburg avait obtenu (1892) deux produits actifs, l'isoconicine et l'isopipécoline — qui possèdent d'autres propriétés que les bases initiales ; ces faits conduisirent Ladenburg à supposer, dans le noyau azoté, une modification de configuration et à développer une hypothèse relative à l'azote asymétrique trivalent. Cependant Marckwald et Wolffenstein ont prouvé que les bases considérées comme stéréoisomères (isoconicines, isopipécolines) ne sont autres que des mélanges du corps initial (conicine droite et pipécoline droite) avec leurs formes inactives racémiques (2). L'activité optique de l'azote asymétrique trivalent paraît être possible en soi si l'on imagine, d'après Werner et Hantzsch, que les trois radicaux différents se trouvent placés à trois des sommets d'un tétraèdre dont le quatrième sommet est occupé par l'atome d'azote ; malgré cette asymétrie du tétraèdre les essais de dédoublement effectués jusqu'ici — par Krafft, Behrend et König, Ladenburg — n'ont donné que des résultats négatifs (3). Si l'on peut accorder que l'azote trivalent a été étudié avec succès au point de vue stéréochimique, la stéréochimie de l'azote pentavalent présentait encore, jusqu'à l'année 1899, un état particulier qui ne correspondait pas à l'idéal de la chimie d'après Berzélius, en ce sens que juste à l'inverse de ce qu'il exigeait, il comportait 99 % de théorie et 1 % de pratique. Déjà, en 1877-1878 (4), Van't Hoff avait publié des considérations sur la disposition spatiale dans la molécule d'un atome d'azote pentavalent ; mais ces vues restèrent inappréciées. L'année 1887 amena un appoint dans les spéculations de Willgerodt auxquelles s'adjoignirent, en 1890, des vues plus précises du même savant et, en outre, celles de Behrend, Bischoff, Vaubel, etc. Les documents expérimentaux se tenaient alors en très petite proportion avec les nombreuses données théoriques et avec les schémas proposés pour l'azote pentavalent.

Il y avait seulement une sorte d'isomérie cristallographique démontrée seulement sur quelques exemples isolés : Le Bel d'abord, Schryver et Collie ensuite avaient prouvé que les combinaisons halogènes et platiniques des bases ammoniées, suivant la grandeur (et la mobilité) des radicaux organiques liés à l'azote, pouvaient être isolées sous une ou deux formes cristallines de stabilité différente ; la transformation étant possible de la forme la moins stable à la forme la plus stable. A ces résultats, E. Wedekind en ajouta récemment d'autres qui furent appelés à entraîner la stéréochimie de l'azote pentavalent avec rapidité dans une nouvelle phase de son développement, Wedekind apporta, le premier, la preuve décisive qu'il y a outre l'isomérie cristallographique une isomérie chimique ; en introduisant des radicaux identiques mais dans un ordre différent, il peut obtenir deux iodures de phénylméthylallylbenzylammonium stéréoisomères, qui sont différents par leurs propriétés physiques (point de fusion, poids spécifique, etc.) et cristallographiques et ne peuvent être transformés l'un ou l'autre (5). L'importance de la découverte de Wedekind s'eclaira plus complètement lorsque Pope et Peachey réussirent à dédoubler l'un des isomères en ses composants optiquement actifs et à isoler ceux-ci à l'état de pureté. De cette manière, les principes de l'azote asymétrique pentavalent actif établis par Lebel théoriquement et expérimentalement d'une manière peut-être critiquable peuvent être considérés comme acquis définitivement ; pour la chimie et l'azote asymétrique pentavalent s'ouvre de nouveaux horizons riches en nouveaux problèmes et en nouvelles expériences. L'isolement de combinaisons ammoniées stéréoisomères (inactives) entamé si heureusement par Wedekind doit être étendu pour déterminer le nombre maximum (6) d'isomères et l'élégante méthode de dédoublement de Pope-Peachey doit être appliquée à tous les isomères obtenus de cette manière. Ensuite nous pourrons utiliser ces bases expérimentales à déterminer un schéma de l'azote pentavalent. En outre, il nous faut employer les vues nouvellement acquises dans le domaine de l'azote (asymétrique) pentavalent à entreprendre une nouvelle étude expérimentale sérieuse de l'azote asymétrique trivalent, par exemple, pour examiner de nouveau et par les nouvelles méthodes la question de dédoublement des types $Az(R_1R_2R_3)$, AzR_1H — AzR_2H de l'azote asymétrique engagé dans des combinaisons cycliques, des carbodiimides, etc.

Nous avons passé en revue dans un vol rapide les nombreux problèmes et les brillants résultats de la stéréochimie pendant les vingt-cinq premières années de son action ; nous avons suivi sa marche progressive intime ; nous avons vu comment, d'une chimie de l'atome de carbone asymétrique était née une stéréochimie du carbone, comment ensuite, sous la pression des faits et avec l'appui des principes adoptés pour le carbone, s'était constituée une stéréochimie étendue de l'azote trivalent et comment enfin, en l'année jubilaire de l'œuvre de Le Bel et Van't Hoff, quelques mois avant, on avait jeté de nouveaux fondements de la stéréochimie, de l'azote asymétrique pentavalent. Nous avons indiqué quelles étaient les recherches nouvelles et quel était le but qui s'imposait dans l'avenir le plus proche à la stéréochimie de l'azote, mais nous ne devons pas oublier également de signaler aussi les problèmes qui sont encore à résoudre dans la stéréochimie du carbone et pour lesquels il est encore nécessaire de faire appel à beaucoup de mains zélées.

---

(1) Voir la polémique des dernières années. — *Berichte*, **32**, 1717, 2043, 3135, 3683, 33, 122 (1900). Blomstrand. — *Journal f. prakt. chem.*, **53**, 169, **54**, 305 (1896), **55**, 481.

(2) Voir la discussion dans la *Berichte*, **29**, 43 et 1293, Marckwald, 1956, Wolffenstein, Ladenburg, 422, 2706. Sur l'isomérie géométrique dans les doubles cycles azotés on a des renseignements expérimentaux fournis par R. Willstätter (*Berichte*, **29**, 936, 31, 1202).

(3) Sur les isomères inactifs dans l'azote asymétrique trivalent. V. Miller et Plöchl. — *Berichte*, **29**, 1466, 1732, **31**, 2699. — (4) *Vues sur la chimie organique* (1878). *Position des atomes*, 127, 136 (1894).

(5) Voir E. Wedekind. — *Sur la stéréochimie de l'azote pentavalent* (1899), Leipzig.

(6) Voir Van't Hoff. — *Position des atomes*, **133**, **136** (1894).

Par les études si vastes de C. A. Bischoff, Zelinsky, Anwers, Meyer, Hell et d'autres, on connaît une foule de dérivés alcoylés de substitution des acides succinique, glutarique, pimélique, etc., qui, conformément à la théorie du carbone asymétrique, se présentent souvent sous plusieurs modifications stéréoisomériques ; pour le type *abc* C — C *abd*. On connaît, par exemple, les deux acides méthylbenzylsucciniques *inactifs* que prévoit la théorie.

$$\begin{array}{c} COOH - CH - CH - COOH \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ \quad C^7H^7 \;\; CH^3 \end{array}$$

La théorie prévoit, en outre, qu'ils doivent être dédoublables en deux isomères *actifs*. Jusqu'ici on n'a pu cependant dédoubler aucun des nombreux succiniques bisubstitués, sauf l'*acide racémique traditionnel*. Le domaine défriché présente une faible portion du programme de travail inépuisable que comporte le dédoublement optique : il existe encore plus de 600 substances qui ne sont connues jusqu'ici que sous une modification optique ; il faut citer les groupes importants des polysaccharides, des alcaloïdes, des glucosides naturels, des albuminoïdes. Obtenir les isomères inactifs et les dédoubler est un travail important et nécessaire.

D'après Pasteur les corps artificiels ne sont pas asymétriques ; bien que les cent dédoublements de substances artificielles (synthétiques) en leurs modifications actives, c'est-à-dire asymétriques, aient contredit cette idée *a priori* de Pasteur, mes recherches synthétiques n'ont pas encore résolu un autre problème important qui pouvait être renfermé dans le théorème de Pasteur, à savoir d'obtenir directement un corps optiquement actif à partir d'un point de départ symétrique sans se servir des méthodes de dédoublement ; c'est un travail de ce genre qu'effectuent facilement les plantes et les animaux.

Si nous passons en revue les 800 corps optiquement actifs en ayant égard au nombre d'atomes de carbone qu'ils renferment, nous sommes surpris de voir que le plus petit nombre d'atome et de carbone dans lesquels on a constaté l'activité optique est trois, en particulier pour le glycol propylénique.

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ CH^3 - C - CH^2OH \\ | \\ OH \end{array}$$

La théorie permet d'en imaginer avec un seul atome de carbone. La raison de ce fait est elle que les nombreux corps asymétriques (inactifs) qui ne renferme, qu'un atome de carbone sont pénibles à dédoubler ou insuffisants ; comme, par exemple, les dérivés halogénés du méthane (CHClBrI) ou bien est-il dans l'essence même de l'activité optique qu'elle ne peut apparaitre que dans le cas de plusieurs atomes de carbone ? Des essais systématiques de dérivés convenables du méthane, en utilisant le dédoublement spontané et la température de transformation ne sont-ils pas indiqués et pleins d'avenir ?

Un autre problème important reste délaissé depuis le début de la stéréochimie. Déjà, lors de la publication de sa théorie (1874), Le Bel avait admis, pour les combinaisons éthyléniques, la vraisemblance de l'activité ; mais l'examen expérimental ne fut réalisé qu'en 1892 et effectivement des moisissures fournissaient, dans des solutions d'acides citraconique ou mésaconique, des corps actifs (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 613). Le Bel put bientôt se convaincre que l'activité ne provenait pas de ces acides, mais d'acides méthylmaliques produits par addition d'eau aux acides non saturés. Ce résultat négatif obligea Le Bel à reconnaître que « les premiers dérivés de l'éthylène possèdent effectivement une forme plane » (*Bull. soc. chim.* [3] 9, 295, 1894). Ce résultat s'accorde avec les postulats de Van't Hoff de 1874, au contraire Van't Hoff avait affirmé que si le nombre des atomes de carbone compris entre les deux termes extrêmes de la chaîne est impair, les isomères correspondants sont représentés par deux figures œnantiomorphes, c'est-à-dire qu'on peut s'attendre alors à l'activité optique. Dans la nouvelle édition de son livre « Position des atomes... » de l'année 1894, Van't Hoff s'appesantit sur ce problème et constate de nouveau que généralement dans le $(R_1R_2)C = C(2_{n+1}) = C(R_3R_4)$ il doit se présenter deux formes œnantiomorphes et possibilité de dédoublement. Cette conclusion importante pour la théorie n'a jamais été soumise à l'épreuve de l'expérience.

Le nombre de problèmes peut encore être augmenté à l'infini si, aux éléments envisagés jusqu'ici en stéréochimie, le carbone et l'azote, nous en adjoignons d'autres : le stéréochimie du carbone et de l'azote doit être généralisée sous la forme d'une stéréochimie des éléments chimiques. Ce but élevé apportera à la stéréochimie de nouvelle forces et supprimera les barrières actuelles ; la chimie anorganique négligée, fêtera sa renaissances et amènera de nouveaux collaborateurs à la stéréochimie. Sur le terrain de la chimie anorganique la stéréochimie peut également espérer à un brillant avenir ; cela est déjà prouvé par le résultat actuel des recherches de A. Werner et de ses élèves sur les sels ammoniacaux complexes du platine, du cobalt, du chrome où l'on a pu constater l'existence d'un nombre considérable d'isomères stéréochimiques et où l'on a pu faire un heureux emploi des principes stéréochimiques à la détermination de leur configuration. Werner a fait le premier pas, réussira-t-il également à arriver à l'activité de ces stéréoisomères purement anorganiques ? Ce qui a été réalisé pour le platine, le cobalt et le chrome doit s'étendre à d'autres éléments (1).

Le soufre paraît être indiqué comme un objet de recherches très favorable ; plusieurs résultats donnés à son sujet évoquent des rapports stéréochimiques ; il suffira de rappeler les sulfates sodico-potassiques

---

(1) Voir A. Werner. — *Zestschr. f. anorg. chemie*, **3**, 267, **9**, 382, **15**, 243, **21**, 225, **11**, 416, **13**, 172 ; Yörgensen — *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, **19**, 109 ; parmi les travailleurs assidus des sels anorganiques complexes, il faut encore nommer Kurnatow, Rosenheim, Ketzmann.

isomères connus depuis longtemps, les phénomènes de migration particuliers observés il y a peu de temps par Rosenheim et Liebknecht sur les alcoylsulfites ; enfin la question encore ouverte de l'existence des iodures de soufre qui, d'abord soulevée par Krüger, a été tantôt démentie, tantôt confirmée. On pourrait encore rappeler que l'on trouve déjà dans la littérature des combinaisons sulfurées optiquement actives qui ne paraissent renfermer aucun atome de carbone asymétrique (Semmler, Gadamer) en sorte qu'on peut bien envisager l'espoir de dédoubler optiquement les combinaisons sulfurées bi, quadri, ou sexevalentes non symétriques.

On n'a pas non plus étudié, au point de vue stéréochimique, les combinaisons du silicium, le demi-frère du carbone, celles du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine, les proches parents de l'azote, etc.

Les bases stéréochimiques actuelles ont été créées par les faits qui se sont présentés sur le terrain de la chimie du carbone ; il n'est pas permis de douter que le nouveau champ de travail ne fournisse d'autres faits qui sont déterminés par le caractère différent des éléments anorganiques. Sera-t-il nécessaire de démolir l'édifice stéréochimique actuel ou seulement d'y apporter des modifications ? Si nous réfléchissons que le carbone est un élément éminemment plastique et conduit, grâce à son aptitude à la combinaison et à l'enchaînement, à une multiplicité de substances et de configurations inconnue pour tout autre élément, on en conclura inversement que sur le terrain de la stéréochimie, les autres éléments présenteront également une plus grande simplicité ; de là il n'y a pas loin à supposer que l'extension de l'édifice stéréochimique actuel ne sera pas causé par les autres éléments, mais par l'étude plus complète des combinaisons carbonées et azotées. Peut-être faudra-t-il remplacer la symétrie et le repos actuels par moins de régularité et plus de mouvement, ce qui nécessitera des formules dynamiques au lieu des formules statiques (1).

Cependant le développement ultérieur de la stéréochimie ne se limite pas aux problèmes qui se présentent dans la chimie pure ; les recherches stéréochimiques pénètrent également dans les autres domaines scientifiques, aussi bien ceux que la stéréochimie a suscités que ceux auxquels elle a fait des emprunts. Qui est-ce qui peut dire, même approximativement, ce qui peut résulter, au point de vue des moyens et du but, de cette commune coopération ? L'action réciproque de la cristallographie et de la stéréochimie a été à plusieurs reprises signalée dans notre exposé ; rappelons que ce sont justement les découvertes cristallographiques de Pasteur qui l'ont conduit à l'asymétrie des substances organiques ; les réflexions cristallographiques servirent de base à Le Bel et à Van't Hoff dans la création de la stéréochimie et les mesures cristallographiques sont actuellement d'une assistance souvent utilisée pour caractériser les racémiques et pseudo-racémiques.

La stéréochimie a associé assez souvent à ses problèmes et à ses luttes sa contemporaine, *la chimie physique ;* on peut affirmer que sans les méthodes de la chimie physique le domaine entier de la stéréochimie n'aurait pu être ni travaillé, ni développé. Il suffit de penser aux nombreux cas d'isomérie, aussi bien ceux relatifs au carbone doublement lié que ceux relatifs à l'azote, aux isomères à carbone simplement lié etc., qui ont pu être diagnostiqués comme substances stéréo-isomères, par ce fait que — indépendamment d'une différence de structure — ils avaient des poids moléculaires identiques et non multiples l'un de l'autre ; d'autre part, la différence ou l'identité de structure peut être examinée au moyen des méthodes optiques ou électriques ; la détermination des grandeurs d'affinité et des grandeurs moléculaires servirent conjointement avec les méthodes passées à donner plus de force aux conclusions — bref, ce fut certainement une heureuse coïncidence que justement, alors que la stéréochimie se développait, les nouvelles méthodes de la chimie physique, en particulier la détermination du poids moléculaire des substance dissoutes se formaient et se développaient elles-mêmes.

Pour montrer que la géologie elle-même peut être étroitement liée à la stéréochimie, indiquons seulement un exemple : deux théories se disputent, comme on le sait, l'explication de la formation d'huile de pétrole (naphta) : celle de Mendeleef suppose que le pétrole s'est produit par l'action de l'eau sur le carbure de fer ; au contraire, d'après Engler, les matières grasses et surtout celles qui proviennent des êtres vivants dans l'eau, ont fourni le pétrole par l'action de la chaleur et de la pression ou de la pression seule. Dès lors s'il était prouvé que le pétrole possède l'activité optique il pourrait être établi : 1° que le pétrole ne peut provenir du carbure de fer parce que, dans ce cas, il ne peut se former que des produits exclusivement inactifs mais qu'il doit s'être produit à partir des matières organiques (optiquement actives) du monde végétal ou animal ; 2° que la température de décomposition de ces matières organiques a dû être relativement basse, sans quoi il se serait produit une racémisation des produits de dédoublement

Effectivement j'ai jusqu'ici fourni une preuve de l'activité optique du pétrole (naphta). Biot donne une rotation de $\alpha_\gamma = -15°,2$ (pour $l = 200$ millimètres) pour un produit soigneusement rectifié désigné sous le nom de « le naphte ». Si ce fait était confirmé on pourrait tirer des conclusions sur la nature de la substance organique décomposée. Comme dernier domaine qui est offert à la stéréochimie et qu'elle fécondera il faut nommer la physiologie. Nous avons eu déjà l'occasion de rappeler les expériences de Pasteur de 1858 dans lesquelles il découvrit la puissances élective, en quelque sorte le choix stéréochimique des moisissures relativement aux solutions d'acides tartriques ; elles laissent l'acide droit et détruisent presqu'entièrement l'acide gauche. Cette découverte fournit à la stéréochimie une méthode importante de dédoublement des combinaisons racémiques, les deux inverses optiques étant attaquées par les moisissures avec des vitesses différentes. L'organisme plus développé réagit également d'une manière différente sur les deux inverses optiques ; Piutti (1886) l'a montré à propos des deux asparagines dont l'une a la saveur sucré et l'autre fade ; ce que Pasteur attribue à l'asymétrie chimique de notre substance nerveuse ; d'après Menozzi et Appiani les deux acides glutamiques ont également un goût différent. Non seulement les nerfs du goût mais aussi ceux de l'odorat distinguent l'un de l'autre les formes stéréoisomères. Tiemann et Schmidt (1896) ont prouvé que dans le groupe des

(1) Voir Van't Hoff. — *Lagerung*, 1877, 2.

terpènes les modifications optiquement actives sentent généralement plus fort que leurs formes racémiques. Cependant, pour revenir sur le terrain de la chimie pure, il faut mentionner que Le Bel et Combes (1892) purent démontrer comment les moisissures peuvent être utilisées comme réactifs dans la détermination de la constitution des isomères de position. Les acides non saturés isomères dans l'espace réagissent différemment avec le pénicillium glaucum et l'aspergillus niger : les expériences sur les acides fumarique et maléïque l'ont prouvé (Buchner, Ishizuka). Les recherches effectuées sur les nombreux aldohexoses et cétohexoses stéréoisomères, sur les glucosides et les disaccharides que l'on doit au créateur du glucose synthétique E. Fischer (en commun avec Thierfelder, Lindner) présentent une importance spéciale ; comme il avait là un ensemble expérimental qui était soigneusement étudié au point de vue stéréochimique et qui offrait les plus multiples réactions, E. Fischer put suivre, au point de vue stéréochimique, la fermentation alcoolique, l'hydrolyse des glucosides, le dédoublement des disaccharides. Il en conclut que la levure de bière et l'émulsine peuvent déceler les différences stéréochimiques les plus délicates : cela l'a conduit à l'hypothèse qu'entre les diastases et la substance sur laquelle porte leur action il y a une similitude de configuration lorsque la réaction peut se produire. Pour donner plus de force à cette pensée, Fischer a employé cette image : la diastase et son objet pour réagir l'un sur l'autre doivent être dans le même rapport qu'une serrure avec sa clef (1). D'après ce qui précède il ne paraîtra pas trop audacieux d'affirmer que les micro-organismes, les ferments, etc. joueront dans un avenir prochain un rôle considérable non seulement dans l'analyse, mais encore dans la détermination des formules de constitution et de configuration des substances isomères Et n'est-il pas vraisemblable inversement d'imaginer que la classification et la configuration des ferments organisés ou non (bactéries, enzymes etc) pourront être réalisées à l'aide des principes stéréochimiques ?

Nous pouvons faire encore un pas de plus. Déjà Tammann et Duclaux ont observé que dans les dédoublements par fermentation il se produit des équilibres et qu'après élimination des produits de dédoublement la réaction reprend de nouveau ; si maintenant inversement, on ajoute les produits de dédoublement la réaction inverse c'est-à-dire la synthèse de la matière auparavant dédoublée doit pouvoir se réaliser. Effectivement, Hill a pu récemment confirmer (1898) ces prévisions théoriques ; il a réalisé la synthèse du maltose actif à partir de son produit de dédoublement (glucose) au moyen de la maltase. Ce résultat n'ouvre-t-il pas un champ entièrement neuf aux recherches stéréochimiques, à la synthèse directe de composés actifs ? Cependant laissons le créateur de la stéréochimie, Van't Hoff, préciser lui-même avec son génie pénétrant ce problème de la stéréochimie. « La question se pose de savoir si en tenant compte de la loi d'équilibre) le sucre se forme à partir de l'alcool et de l'anhydride carbonique, sous l'influence de la diastase par action inverse d'une pression limite de l'acide carbonique et si la trypsine n'est pas également en état, sous des circonstances régies par la loi d'équilibre, de fournir l'albumine à partir des produits de dédoublement qu'elle fournit le plus souvent ? »

Nous en arrivons aux conclusions de ce coup d'œil d'ensemble rétrospectif... « Vingt-cinq ans du travail le plus assidu peuvent également épuiser une théorie et l'amener à une vieillesse prématurée », disait Kékulé à l'occasion du jubilé des vingt-cinq ans de sa théorie du benzène : *La plupart des théories ne résistent pas plus de vingt-cinq ans.*

En effet, on a reproché à la théorie de Le Bel et Van't Hoff de toucher déjà à la décrépitude ou même on a annoncé sa mort ; cependant ce ne sont ni nos sympathies, ni nos antipathies qui décident de l'existence ou de la non existence d'une théorie. Les faits amènent le développement de la théorie stéréochimique et pendant ses vingt-cinq ans de lutte, la théorie du carbone tétraédrique, approfondie par Van't Hoff avec une logique admirable, a tenu vis à vis des faits — si contradictoires qu'ils ont souvent paru — le rôle d'un guide et d'un maître perspicace ; aujourd'hui encore, comme jadis, elle nous séduit par sa simplicité et son utilité qui en font comme un lumineux exemple pour les théories adaptées à d'autres éléments ; et aujourd'hui encore plus que jadis elle développe sa rare faculté de créer toujours de nouveaux problèmes et d'attirer de nouvelles branches de la science dans une étude et une fécondation communes : Non seulement son développement et sa nature propre portent l'empreinte de sa puissance créatrice.

Mais son développement extérieur en est encore un témoignage Au début, Van't Hoff et Le Bel étaient seuls à défendre et à étudier la stéréochimie à peine fondée ; depuis 1880, apparaissent de nouveaux partisans de la théorie nouvelle et, à partir de 1887, le domaine stéréochimique nouvellement fécondé par Wislicenus est l'un des plus recherchés ; car — nous voulons le proclamer ici — il n'y a pas de notre temps, dans la chimie organique moderne, une théorie aussi largement établie, aussi riche de problèmes, et aussi sûre du résultat que la stéréochimie. Jadis bannie et proscrite, c'est aujourd'hui une science officiellement enseignée non seulement dans les universités mais encore dans les écoles supérieures spéciales. Jadis elle pouvait être exposée et démontrée dans un opuscule de onze pages, aujourd'hui un volume de plus de mille pages pourrait à peine contenir ses travaux et ses résultats. Lorsqu'une théorie possède une telle puissance magique et que le terrain est préparé pour la recevoir, on a la garantie et la nécessité de son développement futur.

---

(1) *Compte rendu* **13**, 140 (1835). Solsien a publié un travail plus détaillé sur les huiles minérales actives *Chem. Centralbl.* 1898, I. 869.— (1 E. Fischer. — *Berichte*, **27**, 2992, *Zeitschrf. physiol. ch.*, **26**, 60 (1898-99).

P. Freundler. — La stéréochimie, Paris, 1899 — Landolt — Optischer Drehungsvermogen organischer substanzen 2e édition) Braunschweig 1898 — Landolt — Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaft und chemischen. Zusammensetzung der Körper (3e fascicule du tome I du *traité de chimie* de Graham Otto, p. 703-789 (1898). — Bischoffund Walden. — Handbuch der stereochimie Frankfurt a/Mein, 1894. — Hantzoch. — Grundriss der stereochimie 1893). traduction française à Paris en 1898, par Guye et Gautier — Eiloart — A guide to stereochemistry New-York (1893). — Besredka. — Développement des recherches stéréochimiques (en russe) sous la rédaction de N. Zelinsky Odessa). — Auwers. — Die Entwickelung der stereochemie. Heidelberg, 1890. — V. Mayer. — Ergebnisse und ziele der stéréochemischen Forschung. Discours (*Berichte*, **23**, 567, 1890).

OBSERVATIONS A PROPOS DE L'EAU OXYGÉNÉE COMMERCIALE

Par **M. G. Arth**.

Je crois utile d'appeler l'attention de ceux qui emploient et achètent de l'eau oxygénée, sur quelques particularités relatives à l'analyse de ce produit.

I. — On a affirmé, dans ces derniers temps, que quelques fabricants additionnent leur eau oxygénée d'une certaine quantité d'acide oxalique. Comme, dans la pratique, la richesse du produit est toujours déterminée volumétriquement à l'aide du permanganate de potassium en présence d'un excès d'acide sulfurique, cette addition aurait pour but de faire décolorer par le liquide une quantité de caméléon plus forte que celle qui correspond à H^2O^2 réel et d'augmenter ainsi le titre d'une manière fictive. Cette pratique est d'ailleurs assez inattendue *a priori*, car on sait que l'acide oxalique et le bioxyde d'hydrogène se détruisent réciproquement. J'insisterai un peu plus loin sur ce point.

Le procédé d'analyse, que l'on recommande aux acheteurs pour déceler cette falsification, est le suivant : « à 100 ou 200 centimètres cubes de l'eau oxygénée, contenus dans un grand verre à pied, on ajoute à peu près le même volume d'eau distillée et de l'ammoniaque pure jusqu'à réaction nettement alcaline (en pratique. *plusieurs centimètres cubes* d'ammoniaque concentrée), puis un *excès* de solution neutre de chlorure de calcium. S'il existe de l'acide oxalique ou un oxalate alcalin dans l'eau oxygénée, on obtient, après forte agitation du liquide, un précipité grenu, cristallin, d'oxalate de chaux. qui, à la longue, adhère assez fortement aux parois du verre. Mais le précipité d'oxalate de chaux peut être mélangé à une quantité plus ou moins considérable de sulfate ou de phosphate de chaux et ne pas présenter cet aspect caractéristique. Dans ce cas, on filtre le précipité. on le lave avec de l'eau distillée additionnée d'ammoniaque, jusqu'à ce que l'eau de lavage, acidulée par de l'acide sulfurique ne décompose plus le permanganate de potasse. On traite alors le précipité par l'acide sulfurique *très étendu* et tiède, et, dans le liquide limpide, on cherche qualitativement l'acide oxalique avec le caméléon qui est décoloré, ou bien on l'y dose à l'aide du même réactif, après avoir étendu le tout à un volume connu dont on prélève une quote part ».

J'ai eu l'occasion d'examiner un assez grand nombre d'eaux oxygénées commerciales et, en particulier, un échantillon dans lequel, à l'aide du procédé précédemment décrit, on avait indiqué la présence d'une assez forte proportion d'acide oxalique. Une étude plus approfondie de la question m'a fait voir que le procédé d'analyse est inexact et fait trouver de l'acide oxalique là où il n'y en a pas. Voici ce que l'on observe à ce sujet :

α) Quand on lave le précipité obtenu par l'ammoniaque et le chlorure de calcium, on trouve que le liquide de lavage, acidulé par H^2SO^4 pur, n est jamais complètement sans action sur le caméléon ; il en décolore toujours, très peu il est vrai, mais il en décolore, quelle que soit la durée du lavage. Le précipité doit donc se dissoudre ou se décomposer un peu au contact de l'eau ammoniacale, propriété qui n'appartient pas à l'oxalate de calcium. Du reste, si l'on achève le lavage avec de l'eau distillée, le filtrat est toujours légèrement alcalin, même quand le réactif de Nessler n'y donne plus aucune réaction.

β) Si l'on examine maintenant le liquide sulfurique très dilué dans lequel on a dissout le précipité, on remarque d'abord que ce liquide décolore le caméléon *immédiatement à froid*, ce que ne fait pas l'acide oxalique.

La solution acide neutralisée par l'ammonique reste indéfiniment limpide ; si elle renfermait $C^2O^4H^2 + CaSO^4$ dissous, il devrait se reformer C^2O^4Ca, de l'oxalate de chaux (c'est d'ailleurs ce qui se produit si l'on ajoute après neutralisation une trace d'acide oxalique).

Cette solution acide traitée par le permanganate de potassium, dégage de l'oxygène pur, sans acide carbonique, composé qui ne manquerait pas de se produire en présence de l'acide oxalique.

Enfin, cette liqueur sulfurique donne très nettement les réactions de l'*eau oxygénée* (par l'acide chromique et l'éther. etc.).

J'ajouterai que le précipité calcique (soi-disant mélangé d'oxalate avec un peu de phosphate de chaux) d'abord brillant et transparent, s'effleurit et devient opaque dans l'air sec ; il présente, après dessication à 100° ou dans le vide, une très forte alcalinité qui ne peut pas s'expliquer avec un mélange d'oxalate et de phosphate de chaux.

On est donc amené à conclure que ce précipité alcalin, légèrement soluble dans l'eau et capable de reproduire H^2O^2 sous l'action de l'acide sulfurique dilué, n'est autre chose que du *bioxyde de calcium hydraté*, et non de l'oxalate de chaux comme on le supposait. L'erreur est

excusable, car on pouvait ne pas s'attendre à voir ce bioxyde se précipiter dans ces conditions. Je me propose du reste de revenir ailleurs sur cette production du bioxyde de calcium que l'on obtient très facilement en partant d'eau oxygénée distillée et pure. Le précipité répond alors à la formule $CaO^2 . 8 H^2O$ qui est déjà connue.

J'ai, de plus, vérifié que l'eau oxygénée incriminée qui donnait 8,28 vol. par le titrage au caméléon, fournit 8,19 vol. quand on la décompose par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique diluée ; le gaz dégagé est complètement exempt d'acide carbonique.

II. — A l'occasion de cette étude, j'ai voulu me rendre compte de l'effet que pouvait produire l'addition d'une certaine quantité d'acide oxalique dans l'eau oxygénée commerciale ordinaire. Je me suis servi pour cela d'une eau très pure provenant de la maison Gignoux, de Lyon. Au moment de l'expérience, cette eau titrait 10,70 vol. ; une portion a été additionnée d'acide oxalique cristallisé à raison de 20 grammes par litre, une autre portion, à raison de 10 grammes par litre. Ces eaux titraient en bloc :

	Eau à 20 grammes par litre	Eau à 10 grammes par litre
Le 13 mars	12,20 vol.	11,30 vol.
Le 21 mars	10,19 »	10,44 »
Le 28 mars	9,50 »	10,11 »
Le 5 avril	9,15 »	9,92 »

La décomposition est donc rapide, surtout au début ; après huit jours, on est déjà au-dessous du titre réel primitif. L'eau à 20 grammes dégage d'ailleurs continuellement de fines bulles de gaz, principalement pendant les premiers jours ; elle ne serait pas transportable en récipients bouchés. L'emploi d'oxalates alcalins, en place d'acide libre, se remarquerait facilement en déterminant le poids du résidu fixe à 100°, et il est assez invraisemblable qu'il soit possible d'ajouter au liquide un composé peu coûteux, dans lequel l'acide oxalique serait suffisamment dissimulé pour résister à l'action du bioxyde d'hydrogène et pour ne manifester sa présence que dans le titrage au caméléon ou bien après l'addition d'une forte dose d'ammoniaque caustique.

III. — Il me reste à faire une remarque au sujet de la manière dont certains industriels entendent l'évaluation du volume d'oxygène qu'une eau oxygénée peut dégager. Ils font le titrage à l'aide d'une solution de permanganate de potassium $\frac{N}{50}$ renfermant par conséquent 3,163 gr. de ce sel par litre. On opère sur **2** centimètres cubes d'eau oxygénée et le nombre de centimètres cubes de caméléon employés, divisé par **3** est pris pour titre du produit, c'est-à-dire doit indiquer le nombre de volumes d'oxygène qu'un volume du liquide peut fournir. Or, ce nombre ne correspond à RIEN dans la réalité. Théoriquement, il faut une liqueur contenant 5,659 gr. de caméléon par litre pour que, en opérant sur 1 centimètre cube de l'eau oxygénée, le volume de réactif employé indique directement le volume d'oxygène disponible (supposé mesuré à 0° et 760 millimètres). La différence entre les résultats fournis par les deux liqueurs n'est pas négligeable ; en effet, le rapport de ce volume d'oxygène *arbitraire* et *inexact* au volume *réel* est : $\frac{1}{0,838}$; une eau donnée pour 10 volumes n'en fournit donc en réalité que 8,38 vol. la différence est de 19,3 % du volume réel.

Il m'est impossible de trouver la raison de cette manière d'opérer. En industrie, il est de règle de supprimer les calculs chaque fois que cela est possible et non d'en introduire d'inutiles, chose qui serait nécessaire si l'on voulait se servir *correctement* de la liqueur $\frac{N}{50}$; il n'est d'ailleurs pas plus difficile de préparer une liqueur titrée à 5,659 gr. par litre qu'à 3,163 gr. On ne peut donc que souhaiter de voir disparaître cette pratique peu rationnelle, source de difficultés et de contestations. Les industriels qui achètent de l'eau oxygénée arriveraient facilement à ce résultat en exigeant sur les factures de leurs vendeurs l'indication du *titre réel* du produit qu'on leur envoie.

SUR UN NOUVEAU MILIEU POUR LES ANAÉROBIES

Par **M. Edmond Martelly.**

Les peptones commerciales sont de nature très diverses. La digestion acide de pepsine est d'un prix coûteux et le rendement est assez faible. Quelques droguistes ont donc cherché à préparer leurs peptones par l'action combinée et longtemps prolongée de la chaleur et des acides sur les matières albuminoïdes.

Aussi il n'est pas rare d'obtenir en bactériologie un résultat contraire au premier quand on se trouve forcé de changer de peptone.

M. le Dr Martin a compris l'importance de se servir d'une peptone uniforme ; il a conseillé le procédé suivant qui est journellement employé à l'Institut Pasteur.

Caillettes de porc hachées.	200
Eau	1000
HCl offic.	10

Laisser digérer à 50 pendant 24 heures. Chauffer à 100° pour détruire la pepsine en excès, passer sur un tampon de ouate.

En mélangeant cette digestion pepsique avec 5 grammes de sel marin et de la viande fermentée à 35°, M. Martin a pu obtenir un milieu où le bacille de Lœffler développe une quantité de toxine supérieure à celle produite dans tous les autres milieux connus.

Le procédé Martin n'est praticable que dans les grands Instituts bactériologiques et est pour ainsi dire réservé aux aérobies. Il était de toute importance d'avoir un milieu simple et commode, à la portée de tous. Avec M. le Dr Guillemeau, nous avons pensé qu'en utilisant la digestion pancréatique du lait, nous arriverons à avoir un milieu très riche en peptone et contenant de plus du sucre réducteur. Par conséquent, associé à de la gélose, ce milieu pourrait être employé tout spécialement pour les cultures d'anaérobies.

Si on connaît la *force protéolytique* d'une pancréatine et qu'on emploie le même lait, il est évident qu'en se plaçant dans les mêmes conditions on obtiendra toujours une peptone identique. Le produit physiologique employé est une vieille pancréatine de Byla. J'ai pu obtenir en somme, avec une très petite quantité de cette pancréatine, un milieu très riche en peptone.

Pour avoir cette force protéolytique, il suffit de faire agir des quantités variables de pancréatine sur un même lait et de voir dans un temps donné la richesse en peptone du liquide digéré. Pour cela, j'ai pris 6 ballons de 100 centimètres cubes de lait préalablement agités avec 1 c. c. 1/2 d'alcool ammoniacal au 1/10.

A 2 d'entre eux j'ai ajouté 0 25 de pancréatine.
Aux 2 autres » 0,50 » .
Enfin aux 2 derniers » 1 . » .

Le tout a été mis à l'étuve à 50 pendant 12 heures.

Le dosage de peptone dans un liquide aussi complexe ne peut être d'une rigueur parfaite. M. Roux, pharmacien à Romans, a donné un procédé de dosage de peptone basé sur la coloration produite par la liqueur de Fehling étendue au 1/10 sur une bonne solution de peptone commerciale. J'ai expérimenté le procédé Roux et j'ai le regret de dire que les résultats n'ont pas été très satisfaisants. D'autre part, les précipités fournis par les réactifs de Tanret, de Meyer, etc., ne sont pas constants. Je fus donc amené à considérer comme solution de peptone le digesté pancréatique additionné de quelques gouttes d'acide trichloroacétique, porté ensuite à l'ébullition et filtré sur du papier préalablement mouillé.

J'y ai dosé ensuite l'azote par la méthode de Kjeldahl, et, en multipliant par 6,25, j'ai converti le tout en peptone.

Voici les résultats trouvés :

	Azote	Peptone
100 centigrammes de lait + 0,25 pancréatine.	0,315	19,68 gr. %
Après 12 heures de digestion		
100 centigrammes de lait + 0,50 pancréatine.	0,315	32,18 »
100 » » + 1 gramme »	0,887	65,33 »

M. Veillon, se basant sur l'action réductrice du glucose, a remplacé les méthodes longues et compliquées de MM. Pasteur, Joubert, Chamberland, etc., pour les cultures d'anaérobies, par ce milieu très simple :

1° Faire macérer 500 grammes de viande dans 1 litre d'eau pendant 24 heures ;
2° Passer sur de la tarlatane ;
3° Ajouter 10 grammes de peptone,
5 » de chlorure de sodium,
12 » de gelose.
Chauffer à 100° une 1/2 heure ; Alcaliniser et chauffer à 120° une 1/2 heure.

Laisser ensuite refroidir au-dessous de 60° et ajouter 15 grammes de glucose, dissous dans un peu d'eau et un blanc d'œuf.

Chauffer à 120° une 1/2 heure . . . Filtrer.
Distribuer dans des tubes. . . . . Stériliser.

J'ai hâte de dire que le milieu Veillon est d'un usage courant et d'un emploi facile. Il suffit de faire fondre au bain-marie les tubes profonds contenant de la gélose sucrée et les y maintenir pendant un quart d'heure environ. La température étant voisine de 80°, l'air dissout dans les tubes se trouve expulsé. On laisse refroidir et quand le milieu est à 50° on ensemence.

M. Veillon conseille alors d'opérer ainsi : « On prend avec une pipette stérilisée la matière diluée si c'est possible dans du bouillon et on ensemence un premier tube. On aspire la gélose dans la pipette et on la refoule ; on l'aspire de nouveau, on agite, on retire la pipette et on bouche le tube. Rapidement on reporte cette pipette dans un autre tube sans aspirer et on agite. On ensemence de la sorte une douzaine de tubes. »

Dans les tubes profonds de gélose sucrée, MM. Rist, Guillemeau, Tissier, etc., ont démontré que toutes les colonies qui poussent soit en surface, soit dans la zone aérée sont des aérobies stricts ou des facultatifs ; au contraire les colonies poussant dans la zone de l'*anaérobiose* appartiennent à des facultatifs ou à des anaérobies stricts. Tout ce qui a été dit au milieu Veillon concernant l'ensemencement des microbes ainsi que leur façon de se développer pourra de même être appliqué au milieu lacté. La méthode Veillon emploie de la peptone commerciale de composition variable et une macération de viande d'un prix onéreux. MM. Guillemeau et moi nous avions pensé qu'en utilisant la digestion pancréatique de lait, nous pourrions obtenir un milieu ayant les mêmes avantages que celui de M. Veillon, sans recourir à la peptone commerciale et à cette macération de viande.

Dans ce but, j'ai préparé le milieu suivant :

A. Pancréatine 5
Lait 500

Faire digérer 12 heures au moins à l'étuve à 50°, filtrer sur du papier mouillé.
D'autre part, chauffer un 1/4 d'heure à 115°.

B. Gélose 12
Eau 600

Mélanger A et B, alcaliniser *légèrement*, ajouter un blanc d'œuf battu en neige, chauffer à 120° pendant 20 minutes, filtrer, distribuer dans les tubes, stériliser.

MM. Veillon, Guillemeau, Tissier et moi nous avons fait avec ce milieu des ensemencements avec diverses bactéries.

B. Bifidus. B. Bienstock. B. Coli.
B. Pœrfetens. B. Fluorescens. B. Lactis. B. Proteus, etc., etc.

Les microbes n'attaquant pas la lactose n'ont pas poussé ; au contraire, ceux qui possèdent cette propriété nous ont donné de très jolies colonies.

Le milieu est assez riche en peptone. Comment expliquer alors l'insuccès obtenu dans nos ensemencements ?

J'ai d'abord pensé que le milieu lacté n'était pas assez réducteur et que par conséquent la vie anaérobie n'était pas résolue. Mais en ajoutant, comparativement à deux tubes millieu Veillon et deux tubes *milieu lacté*, du sulfo indigotate de soude dans l'un, de l'acide pyrogallique dans l'autre, j'ai pu constater que l'action réductrice de l'air était identiquement la même dans les deux milieux. La première objection *était à écarter*. Il ne restait qu'à incriminer de tous les

méfaits la lactose, sucre infermentescible. En hydrolisant cette lactose par addition de quelques gouttes de HCl, nous obtenons de la d-glucose :

$$\begin{array}{cccccc} & H & H & OH & OH & \\ & | & | & | & | & \\ CH^2OH. & C. & C. & C. & C. & COH \\ & | & | & | & | & \\ & OH & OH & H & OH & \end{array}$$

et de la d-galactose :

$$\begin{array}{cccccc} & H & OH & OH & H & \\ & | & | & | & | & \\ CH^2OH. & C. & C. & C. & C. & COH \\ & | & | & | & | & \\ & OH & H. & H & OH & \end{array}$$

sucres fermentescibles d'après Fischer.

D'un autre côté, si nous nous rapportons à la quantité de chlorure de sodium qui se trouve dans la digestion pancréatique, nous voyons que cette quantité oscille entre 2 à 3 grammes.

L'hydrolyse transformera la lactose en sucres assimilables, de plus nous permettra d'augmenter la richesse du milieu lacté en NaCl par la neutralisation par la soude de l'acide chlorhydrique ajouté.

Or, la matière saline joue un rôle important dans les milieux de culture ; les remarquables travaux de Rollin ont suffisamment étayé la question. Sans qu'on puisse expliquer exactement le pourquoi, la quantité de NaCl, contenue dans tous les milieux connus est fixée à 5 grammes par litre. L'hydrolyse de la lactose nous approchera de cette quantité admise.

J'ai alors modifié le premier procédé (A) et je l'ai remplacé par le suivant.

Milieu B (A).	Pancréatine	5
	Lait.	500

Faire digérer 12 heures au moins à l'étuve à 50°, filtrer sur du papier préalablement mouillé.

Ajouter quelques gouttes de HCl chauffer au moins pendant 4 à 5 heures.

D'autre part faire fondre :

(B).	Gélose	6
	Eau.	q. s.

pour que, mélangé avec la digestion de lait, on obtienne 500 centimètres cubes de liquide ; chauffer à 115 pendant un 1/4 d'heure.

Mélanger A et B, alcaliniser légèrement. Laisser refroidir au-dessous de 60, chauffer à 120 pendant 20 minutes, filtrer, distribuer dans les tubes, stériliser.

Des ensemencements ont été faits avec ce nouveau milieu. Cette fois-ci, tous les microbes n'attaquant pas la lactose ont donné de très jolies colonies.

Tandis que ceux qui possédaient cette propriété vivaient péniblement ou ne poussaient pas.

Conclusion

Il semble donc résulter de ces expériences que, pour les cultures d'anaérobies, il ne suffit pas de donner aux microbes un milieu très riche en peptone, il leur faut de plus un sucre assimilable susceptible, d'être employé par eux à leur nourriture, ou bien un sucre dont la molécule en se disloquant produira la chaleur nécessaire à l'existence de ces petits êtres. Le milieu B peut être réservé aux microbes n'attaquant pas la lactose, tandis que l'on doit employer de préférence le milieu A pour ceux dont le protoplasma fait fermenter la lactose.

ÉCLAIRAGE

Le pétrole et la chimie des naphtènes.

Par **M. E. Schell**,

Ancien assistant de l'école de chimie industrielle de Mulhouse.

En considérant les trois grandes productions de la terre, le fer, la houille et le pétrole, nous ne pouvons faire autrement que d'établir un parallèle entre la houille et le pétrole. Comme la houille, le pétrole nous fournit un combustible précieux et inépuisable. L'industrie du pétrole date d il y a environ quarante ans, époque à laquelle la chimie organique a pris un essor considérable et à laquelle les nombreux moyens de synthèse, dont nous disposions alors, ont donné le jour à de grandes industries chimiques, en nous apprenant à utiliser savamment les déchets nombreux de la transformation du charbon de terre.

En vue de cette disparité, il y a lieu de s'étonner que le pétrole soit jusqu'ici resté une simple matière première servant à l'éclairage ou employée comme combustible et qu'on n'ait pas su en tirer quelque utilisation plus précieuse par une transformation synthétique de ses composés. Des recherches nombreuses ont certainement été faites dans ce sens et si les résultats en sont restés jusqu'ici négatifs, il faut les attribuer surtout au fait, que les pétroles de la plupart des provenances représentent principalement des mélanges complexes d'hydrocarbures de la série aliphatique, dont nous counaissons le peu de réagibilité,fait qui a dû détourner l'intérêt des chimistes qui s'en occupaient.

Différents chercheurs cependant, dont Hell et Médinger (1) les premiers, ont attiré l'attention sur la différence essentielle de composition, qui existait entre les pétroles de provenance américaine et ceux de provenance russe. L'étude approfondie de ce fait par Lissenko, Beilstein et Kurbatoff nous a démontré ensuite que les pétroles du Caucase et principalement ceux de la presqu'île d'Apschéron étaient en grande partie composés d'hydrocarbures de la formule générale C^nH^{2n}, hydrocarbures qui, à l'encontre des hydrocarbures non saturés de la série aliphatique, avaient un caractère essentiellement saturé et qu'ils désignaient alors sous le nom de « dérivés du benzène hexahydré », les mêmes que nous appelons aujourd'hui sous le nom générique de « naphtènes » ou polyméthylènes cycliques.

Depuis on a pu constater presque dans tous les pétroles la présence de ces naphtènes en plus ou moins grande quantité, mais c'est seulement dans ceux du Caucase et surtout dans ceux de la presqu'île d'Apschéron qu'ils se trouvent en abondance, représentant jusqu'à 80-90 % de la totalité des hydrocarbures. Il est intéressant de savoir que seule la presqu'île d'Apschéron produit par an environ 80 millions de quintaux de pétrole représentant au minimum 65 millions de quintaux de ces naphtènes.

Quant à la question de savoir dans quel sens cette production naturelle pourrait être industriellement utilisée par voie synthétique, elle est aujourd'hui encore assez obscure, mais différents faits nous permettent d'établir une relation intime entre les produits de réduction de différents produits connus et ceux qui se trouvent naturellement dans le pétrole,

Nous pouvons par exemple transformer les terpènes par une réduction énergique en hydrocarbures $C^{10}H^{20}$ qui ont une grande analogie avec ceux du pétrole du Caucase, et dont l'étude a démontré qu'ils en représentaient des isomères.

Les divers camphres, dont particulièrement le menthol, principe essentiel de l'essence de menthe poivrée, se comportent de la même façon.

Depuis que Zelinsky (2) a réussi à appliquer sur les naphtènes l'intéressante réaction de Friedel-Crafts, sous production de cétones synthétiques, cette question devient de plus en plus importante, parce qu'elle nous laisse entrevoir la préparation synthétique éventuelle de parfums ou d'huiles essentielles. Outre cette utilisation en général du pétrole, il n'y a pas à négliger celle des sous-produits de son épuration première au lieu même de sa production. Nous avons à considérer des déchets du traitement acide et ceux du traitement alcalin, dont les derniers renferment la presque totalité des « acides dits du pétrole », et qui présentent un intérêt tout particulier.

Dans les seules raffineries du centre de Bakou, ces déchets s'élèvent par an à la quantité respectable de 500 000 quintaux pour le traitement acide et de 300 000 quintaux pour le traitement alcalin. Jusqu'ici on n'a proposé l'utilisation de ces derniers que comme agent d'imprégnation de traverses du chemin de fer, utilisation qui n'atteindrait pas de loin la production. Un autre point de vue tend à les faire accepter sous forme d'acides libres en remplacement de l'oléine dans la fabrication des savons. Leur odeur désagréable et pénétrante cependant paraît s'opposer jusqu'ici à un emploi sérieux de ce côté. Mais comme il est probable que cet odeur n'a pas un caractère inhérent à ces acides purs, mais seulement à certains produits secondaires les accompagnant, une épuration plus complète pourrait nous laisser espérer une utilisation plus rémunératrice.

Quant aux déchets acides, on n'a trouvé jusqu'ici qu'à en retirer l'acide minéral, ce qui, en raison de leur énorme quantité, paraît encore être rémunérateur.

L'étude scientifique des composés du pétrole a reçu une grande impulsion quand Hell et Medinger, en 1874, ont constaté la présence de composés oxygénés dans le pétrole du Caucase, qu'en rapport avec leurs propriétés acides ils appelaient « acides du pétrole ».

(1) *Berichte*, 1874, p. 1216. — (2) *Berichte*, p. 402.

Les recherches de constitution de ces hydrocarbures rencontraient tout d'abord beaucoup de difficultés, tant en raison de la complexité du mélange de carbures contenus dans le pétrole, augmentée encore par la présence simultanée d'hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, qu'en raison de la tendance qu'ont ces hydrocarbures de s'isomériser et de se polymériser dans le courant des différentes réactions, en majeure partie à température élevée, auxquelles on était obligé de les soumettre en vue de la détermination de leur constitution

Ce n'est qu'en 1883 que Beilstein et Kurbatoff (1) ont réussi à isoler un groupe d'homologues et d'isomères, qui répondait à la formule générale C^nH^{2n} et qu'ils considéraient alors comme étant des dérivés hexahydrés d'hydrocarbures aromatiques, analogues à ceux qu'avait déjà observés Wreden en 1877 et qu'on désignait sous le nom d'hydrocarbures de Wreden (2). On obtient de ces hydrocarbures hydrés en soumettant les hydrocarbures aromatiques à l'action de l'acide iodhydrique en présence de phosphore rouge en vase clos à 150-280°. Wreden avait obtenu les corps suivants :

	Point d'ébullition	Densité à 0°
Hexahydrobenzène C^6H^{12}	69°	0,760
Hexahydrotoluène C^7H^{14}	97°	0,772
Hexahydroxylène C^8H^{16}	118°	0,777
Hexahydrocumène C^9H^{18}	135-138°	0,790
Hexahydrocymène $C^{10}H^{20}$	153-158°	0,802

Malheureusement on s'est égaré tout d'abord de la vérité en se représentant cette réduction trop simplement par une dislocation des liaisons doubles dans le noyau benzénique et l'addition d'un atome d'hydrogène à chaque atome de carbone.

CH
HC — — CH
HC — — CH
CH
+ 6H ⟶
CH²
H²C — — CH²
H²C — — CH²
CH²

Ce phénomène a trouvé une tout autre explication quand Kishner, plus tard, a répété les travaux de Wreden. Il a d'abord constaté que Wreden ne pouvait pas avoir eu affaire à des produits purs et que cette réduction ne se passait pas aussi simplement qu'on l'avait supposé. L'hydrocarbure obtenu ne donnait pas non plus de la nitrobenzine comme Wreden l'avait avancé. Supposant donc quelques cas d'isomérie, il fut amené à comparer tout particulièrement le carbure C^6H^{12}, que Bayer avait obtenu au moyen de l'acide primélique, avec ce supposé hexahydrobenzène de Wreden. On sait que l'acide pimélique donne d'abord la cétone

CH². CH². CH²
| |
CH². CH². CO

qui, au moyen de son alcool, peut être transformée en l'hydrocarbure correspondant. Mais l'étude approfondie de ces corps a amené Kishner à la conclusion, que l'hydrocarbure obtenu par l'acide pimélique ne représentait pas de noyau de six atomes de carbone, mais que c'était du méthylepentaméthylène.

CH². CH² \
| > CH. CH³
CH². CH² /

D'autre part, Markownikoff en commun avec Oglobin, avait déjà émis l'hypothèse que ces hydrocarbures C^nH^{2n} représentaient une toute nouvelle classe de composés, auxquels ils donnaient le nom de « naphtènes ». Toutes ces observations recevaient encore une confirmation, quand on réussit la synthèse de l'heptanaphtène au moyen de la subérone. Cette dernière peut être représentée par les quatre formules différentes suivantes :

CH². CH². CH² \
| > CO
CH². CH². CH² /

CH². CH² \
| > CH. C²H⁵
CH². CO /

CH²
H²C — — CH²
H²C — — CH. CH³
CO

CH²
H²C — — CH. C³H⁷
CO

(1) *Journ. russ. phys. chem. Ges.*, 1883, p. 5, 238, 307. — (2) *Loc. cit.*, 1877, p. 242.

et par conséquent l'hydrocarbure obtenu au moyen de cette cétone pouvait également avoir l'une ou l'autre de ces quatre constitutions. De là, la conclusion toute naturelle, que ces hydrocarbures n'étaient pas forcément des dérivés hexahydrés du benzène. Enfin les travaux de Aschan, en 1892, sur l'acide benzoïque hexahydré donnaient la presque certitude que les naphtènes étaient à considérer comme des polyméthylènes et non comme des hexahydrobenzènes.

Kishner nous a prouvé ensuite que le supposé hexahydrobenzène représentait un noyau de 5 atomes de carbone par la présence du groupe > CH — au moyen du nitrodérivé tertiaire

$$\begin{array}{l} CH^2 - CH^2 \searrow \\ \; | \qquad\qquad\quad C(AzO^2).\ CH^3 \\ CH^2 - CH^2 \nearrow \end{array}$$

et ensuite par les produits d'oxydation par l'acide nitrique fumant : acides formique, acétique, succinique et glutarique, dont la formation peut se représenter par les formules suivantes :

$$\begin{array}{l} CH^2 - CH^2 \searrow \\ \; | \qquad\qquad\quad CH.\ CH^3 \\ CH^2 - CH^2 \nearrow \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH^2 - COOH \\ \; | \\ CH^2 - CH^2 - COOH \end{array} + H.\ COOH$$

$$\begin{array}{l} CH^2 - CH^2 \searrow \\ \; | \qquad\qquad\quad CH.\ CH^3 \\ CH^2 - CH^2 \nearrow \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH^2 - COOH \\ \; | \\ CH^2 - COOH \end{array} + CH^3.\ COOH$$

Dans ces tout derniers temps (1898), B. Bruhn [1] est même allé jusqu'à l'extrême en prétendant que les naphtènes seraient exclusivement des homologues du pentaméthylène et que le fait qu'ils pouvaient souvent être transformés en dérivés du benzène ne reposait que sur des cas de transformation qui s'opéraient aux hautes températures, auxquelles on exécutait les différentes réactions.

Markownikoff par exemple a réussi à transformer l'octonaphtène en m-xylène et le nononaphtène en pseudocumène, en chauffant ces naphtènes en tube scellé avec du soufre. Comme il y a dans ces opérations dégagement d'hydrogène sulfuré, Bruhn nous en donne les formules schématiques suivantes :

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ | \\ H^2C - \!\!\diagup\!\!\diagdown\!\! - CH.\ CH^2.\ CH^2.\ CH^3 \\ H^2C - \!\!\sqcup\!\! - CH^2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH \\ | \\ H^3C.\ C - \!\!\diagup\!\!\diagdown\!\! - C.\ CH^3 \\ HC - \!\!\diagdown\!\!\diagup\!\! - CH \\ | \\ CH \end{array} + 6\,H$$

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ | \\ H^2C - \!\!\diagup\!\!\diagdown\!\! - CH.\ CH^2.\ CH^2.\ CH^3 \\ H^2C - \!\!\sqcup\!\! - CH.\ CH^3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH \\ | \\ H^3C.\ C - \!\!\diagup\!\!\diagdown\!\! - C.\ CH^3 \\ H^3C.\ C - \!\!\diagdown\!\!\diagup\!\! - CH \\ | \\ CH \end{array} + 6\,H$$

Cette manière de voir exclusive de Bruhn ne s'accorde pas avec les tout derniers travaux d'Aschan (1899), qui a transformé la fraction bouillant à 80° du pétrole de la presqu'île d'Apschéron, représentant principalement l'hexanaphtène, en acide adipique

$$\begin{array}{l} CH^2.\ CH^2.\ COOH \\ | \\ CH^2.\ CH^2.\ COOH \end{array}$$

avec un bon rendement, par un traitement prolongé à l'acide nitrique de 1,42 de densité. Cette particularité ne peut être expliquée que par la présence d'hexaméthylène.

En résumé nous sommes donc forcés de considérer les naphtènes du pétrole comme un mélange complexe d'hydrocarbures pouvant appartenir au moins aux trois systèmes suivants :

1° Aux dérivés hexahydrés du benzène ;

2° Aux dérivés du pentaméthylène ;

3° Aux dérivés de l'hexaméthylène, et il n'est pas exclu qu'on en trouve encore d'autres.

Par la présence du noyau à 5 atomes de carbone, l'hypothèse émise par Engler-Höfer, au sujet de la formation du pétrole, se laisserait facilement interpréter en prenant comme point de départ l'acide oléique. Cette théorie suppose, comme nous savons, que l'origine du pétrole résulterait de la décomposition d'animaux ayant vécu sur les rivages ou dans les mers primitives. La graisse de ces animaux aurait pu se saponifier, sous l'action des perturbations terrestres primitives, en glycérine et acide oléique. Cette dernière, sous la complication de phénomènes de pression et de température, a ensuite pu subir des transformations multiples par l'élimination partielle ou totale de son groupe carboxyle donnant naissance à des produits de condensation les plus variés.

(1) *Berichte*, 1898, p. 1803.

En admettant la liaison double dans le milieu de la molécule de l'acide oléique, suivant les plus récents travaux, on pourrait représenter certaines de ces décompositions éventuelles par les schémas suivants :

$$CH^3(CH^2)^7CH = CH(CH^2)^7COOH \begin{cases} \nearrow CH^3.\ CH^2.\ CH^2\ CH^2\ CH\ CH^2\ CH^2\ CH^2\ CH^2 \\ \searrow CH^2.\ CH^2.\ CH^2.\ CH^2.\ CH.\ CH^2.\ CH^2.\ CH^3 \end{cases}$$

Nononaphtène

Octonaphtène

ou

$$CH^3(CH^2)^7.\ CH - CH - HC - CH^2 \quad H^2C - CH^2 \quad O - CH^2 \quad CH \quad CH - OH$$

Dans l'intérêt de cette nouvelle classe de composés, nous allons donc décrire brièvement leurs propriétés générales.

En raison de leur structure, les polyméthylènes cycliques occupent une position intermédiaire entre les hydrocarbures de la série aliphatique et ceux de la série aromatique. Ce caractère intermédiaire se déclare par toutes leurs réactions et nous pouvons nous représenter la transformation de la chaîne de carbone ouverte en chaîne cyclique, fermée par une disposition cyclique des atomes de carbone dans le noyau des polyméthylènes, par les formules de structure suivantes :

$$CH^3.\ CH^2.\ CH^2.\ CH^2.\ CH^2.\ CH^3 \longrightarrow \begin{matrix} CH^2 - CH^2 - CH^2 \\ | \qquad\qquad | \\ CH^2 - CH^2 - CH^2 \end{matrix} \longrightarrow$$

Hexane normal — Hexanaphtène

$$\begin{matrix} & CH & \\ HC - & & - CH \\ HC - & & - CH \\ & CH & \end{matrix}$$

Benzène

Nous pouvons facilement observer la formation de ces corps intermédiaires, en traitant par exemple les dibromures des hydrocarbures à chaîne ouverte par le sodium métallique en solution dans le toluène ; on obtient des hydrures cycliques, qui, chauffés en tube scellé avec du soufre, se transforment en dérivés du benzène d'après le schéma suivant :

$$BrCH^2.\ CH^2.\ CH^2.\ CH^2.\ CH^2.\ CH^2Br + Na^2 = 2NaBr + \begin{matrix} CH^2 - CH^2 - CH^2 \\ | \qquad\qquad | \\ CH^2 - CH^2 - CH^2 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH^2 - CH^2 - CH^2 \\ | \qquad\qquad | \\ CH^2 - CH^2 - CH^2 \end{matrix} - 6H = \begin{matrix} & CH & \\ HC - & & - CH \\ HC - & & - CH \\ & CH & \end{matrix}$$

D'une façon générale cependant, ces polyméthylènes se rapprochent plus des paraffines que des dérivés aromatiques. Ils sont, par exemple, beaucoup plus réfractaires que ces derniers envers la plupart des réactifs, à l'exception des halogènes, par lesquels ils sont facilement attaqués. De même que les paraffines, et c'est là le point qui tend à le rapprocher particulièrement de ces derniers, leurs combinaisons secondaires se transforment facilement en dérivés non saturés de la formule générale C^nH^{2n-2}.

Nous allons donc étudier plus spécialement les propriétés de ces polyméthylènes vis-à-vis les divers agents.

Oxydants. — Le permanganate n'agit que très faiblement sur les naphtènes tant en solution neutre qu'en solution alcaline.

L'acide nitrique, par contre, les oxyde énergiquement, surtout à chaud, en les transformant en acides bibasiques de la série aliphatique. La disposition cyclique de ces polyméthylènes paraît se disloquer, se scinder sous l'action de cet agent, et l'hexaméthylène, par exemple, nous fournit dans ce cas de l'acide adipique et le pentaméthylène de l'acide glutarique.

$$\begin{matrix} CH^2 - CH^2 - CH^2 \\ | \qquad\qquad | \\ CH^2 - CH^2 - CH^2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH^2 - CH^2 - COOH \\ | \\ CH^2 - CH^2 - COOH \end{matrix}$$

$$CH^2\begin{matrix} \diagup CH^2 - CH^2 \\ \qquad\quad | \\ \diagdown CH^2 - CH^2 \end{matrix} \longrightarrow CH^2\begin{matrix} \diagup CH^2 - COOH \\ \diagdown CH^2 - COOH \end{matrix}$$

Acide iodhydrique. — L'action de cet acide sur les polyméthylènes se caractérise principalement par la formation de polymères et d'isomères. C'est ainsi que les amidopolyméthylènes et les chlorures des polyméthylènes, ces derniers en présence de phosphore rouge, fournissent, d'une part, l'hydrocarbure cyclique correspondant et, d'autre part, un hydrocarbure cyclique isomère et un hydrocarbure aliphatique ; les dérivés de l'hexanaphtène, par exemple, donnent en partie cet hydrocarbure, en partie du méthyle-pentaméthylène et de l'hexane. Cette observation est d'autant plus intéressante qu'elle permet de tirer une conclusion des phénomènes de l'hydration du benzène par l'acide iodhydrique. Il se forme dans le courant de cette réduction, en première ligne, du cyclohexane, qui, sous forme de ses dérivés, est transposé en hexaméthylène et en méthylpentaméthylène. La formation simultanée de l'hexane normal se laisse exprimer par la formule suivante :

$$2C^nH^{2n} + I^2 = (C^nH^{2n-1})^2 + HI.$$

où l'iode d'abord éliminé fait naître des hydrocarbures non saturés, qui, sous l'action de l'acide iodhydrique, se transforment en dérivés saturés.

Halogènes, chlore. — De tous les halogènes, c'est le chlore qui agit le plus énergiquement, tant à chaud qu'à froid, sous formation de dérivés mono ou polysubstitués. La chloruration se fait d'autant plus facilement que le carbure a une constitution plus simple. Elle exige certaines précautions, car en faisant agir le chlore sous l'action directe du soleil sur les vapeurs de ces carbures, la réaction devient tellement violente, qu'il y a explosion. Les chlorures des divers naphtènes se scindent facilement sous l'action de certains oxydes métalliques en naphtylènes, carbures non saturés de la formule générale C^nH^{2n-2}, et en acide chlorhydrique. Cette même transformation peut s'opérer en chauffant les chlorures avec cinq ou dix fois leur poids de quinoléine. Ces naphtylènes prennent également naissance en chauffant les chlorures avec de l'acétate de soude et, dans ce dernier cas, avec un rendement qui peut atteindre 75 % de la théorie.

En soumettant au même traitement les dérivés dichlorés ou dibromés, on arrive aux carbures de la série terpénique de la formule C^nH^{2n-4}.

Brome. — L'action du brome est analogue à celle du chlore, quoique beaucoup moins intense. Ici, l'action n'a plus lieu à l'obscurité, mais facilement à la lumière directe. Cette action ne paraît s'étendre que sur les atomes d'hydrogène du noyau cyclique, qui est transformé en noyau benzénique avec substitution de tous les atomes d'hydrogène, alors que ceux des chaînes latérales restent absolument intactes ; la méthode de Gustavson (1), soit l'action du brome en présence de petites quantités de bromure d'aluminium, peut s'appliquer sur tous les naphtènes ; elle s'opère d'autant plus facilement, que les chaînes latérales sont moins compliquées. Dans certains cas, on a aussi observé des transpositions. Les produits finaux de cette réaction sont des liquides jaune orange, qui se laissent décomposer par l'action de l'eau ; les dérivés du pentaméthylène se scindent plus facilement que ceux de l'hexaméthylène. On leur attribue la formule générale

$$C^nH^{2n}. AlBr^3$$

Iodures. — On prépare les iodures de ces carbures en se servant de la méthode générale de l'action l'acide iodhydrique sur les alcools correspondants, ou au moyen des chlorures en chauffant ceux-ci avec de l'iodure de calcium à 60-100° d'après la méthode de Ramburg.

Les iodures des naphtènes se décomposent sous l'action de la potasse alcoolique à chaud en naphtylènes non saturés C^nH^{2n-2} sous formation simultanée d'éthers.

L'acétate d'argent en présence d'acide acétique glacial et en refroidissant fortement le mélange, les transforme en éthers acétiques des naphtènes.

Acide sulfurique. — L'acide sulfurique ordinaire n'agit pas sur les naphtènes. L'acide fumant, par contre, les attaque sans formation de dérivés sulfoconjugués, de substances résineuses et de produits volatils entraînables par la vapeur d'eau.

Acide nitrique. — L'acide nitrique dilué, de la densité 1,025 à 1,075, chauffé en tube scellé avec les hydrocarbures, agit comme nitrant en donnant, suivant la température (120 à 130 env.), des mélanges de dérivés mononitrés secondaires et tertiaires avec des dérivés binitrés.

L'acide concentré n'agit que lentement à froid sur les polyméthylènes, mais très énergiquement et comme oxydant à température élevée. Les isonaphtènes sont, en général, plus facilement attaqués que ceux de constitution normale.

Le mélange sulfonitrique n'agit qu'à chaud sous formation de dérivés nitrés.

Amines. — Les amines des naphtènes s'obtiennent par la réduction des dérivés nitrés, mais la réaction diffère beaucoup suivant le choix du réducteur, et est toujours accompagnée de la formation de produits secondaires, principalement de cétones. Ces derniers se forment surtout en employant le zinc et l'acide acétique. Le meilleur réducteur est l'étain et l'acide chlorhydrique dans certaines conditions.

Les amines peuvent encore être obtenues au moyen des iodhydrines et du cyanate d'argent, en saponifiant les éthers isocyaniques formés intermédiairement :

$$\begin{array}{c} \phantom{C^9H^{17}AzH - {}}I \\ \phantom{C^9H^{17}AzH - {}}\| \\ C^9H^{17}AzH - CO + H^2O = C^9H^{17}AzH^3I + CO^2 \end{array}$$

Les cétones fournissent également des amines en traitant la solution alcoolique de leurs oximes par le sodium métallique, ou en chauffant les cétones en tube scellé à 200° avec du formiate d'ammonium et en saponifiant le produit de réaction. La température élevée de cette réaction favorise cependant la formation d'isomères.

Un autre mode de formation d'amines est celui de la réduction des nitrites des acides polyméthylène-carboniques ou encore l'action du brome et des alcalis sur les amides des acides correspondants.

---

(1) *Journ. russ. phys. Chem. Ges.*, 1883, p. 401.

Les amines des naphtènes sont des liquides distillant sans décomposition. Elles forment facilement des carbonates cristallins en absorbant l'acide carbonique de l'air. Elles sont solubles dans l'eau, solubilité qui décroît avec l'augmentation du poids moléculaire. Les chlorhydrates des monamines se décomposent assez facilement par $AgAzO^3$, NaOH ou KOH en un alcool et un hydrocarbure non saturé.

L'action du nitrate d'argent sur les diamines entre autres peut se représenter de la manière suivante :

AzH^2 — CH — (H^2C, H^2C, CH^2, CH^2) — CH — AzH^2 ⟶ CH — (H^2C, H^2C, CH^2, CH^2) — CH — AzH^2 et OH — CH — (H^2C, H^2C, CH^2, CH^2) — CH — AzH^2

p. Diamidohexaméthylène — Tetrahydroaniline — 1-4 amidooxy-cyclohexane

Alcools (naphténols) $C^nH^{2n-1}OH$. — Les alcools peuvent être obtenus au moyen des réactions classiques de l'action de l'oxyde d'argent humide sur les iodures des naphtènes, soit à température ordinaire ou mieux en chauffant doucement jusqu'à 50°. A température plus élevée il y a oxydation des naphtylènes, qui accompagnent toujours cette réaction, en produits résineux avec élimination d'argent métallique. L'action de l'oxyde d'argent à basse température peut se faire dans les trois sens différents :

(1) $$C^nH^{2n-1}I + AgOH = C^nH^{2n-2} + AgI + H^2O$$

(2) $$C^nH^{2n-1}I + AgOH = C^nH^{2n-1}.\ OH + AgI$$

(3) $$2C^nH^{2n-1}I + AgO = C^nH^{2n-1}.\ O.\ C^nH^{2n-1} + AgI.$$

L'acétate d'argent réagit également facilement avec les iodures en formant des alcools.

La réduction des cétones par le sodium métallique conduit également aux alcools, mais elle est toujours accompagnée de la formation de pinacones.

Le meilleur procédé de préparation des alcools est celui de l'action du nitrite de sodium sur les sels des amines. On fait bouillir la solution aqueuse concentrée des chlorhydrates de ces amines au réfrigérant à reflux en y ajoutant par fractions du nitrite de sodium. L'opération exige quelques jours pour être complète ; on enlève fréquemment l'alcool formé par distillation et il faut avoir soin que le liquide soit tenu neutre. Le produit final est enfin purifié, séché, etc.

Cétones. — Ces dérivés intéressants s'obtiennent comme produits secondaires dans la réduction des dérivés nitrés et ont été mentionnés à ce sujet plus haut.

Acides naphténiques $C^nH^{2n-2}O^2$. — Les acides naphténiques, dits acides de pétrole, se trouvent tout formés dans ce dernier et constituent les résidus savonneux du traitement alcalin au moment de l'épuration industrielle de ces huiles. On les obtient donc à l'état libre en décomposant ces résidus, qui représentent les sels de soude (savons) de ces acides, par des acides minéraux. A l'état libre, ce sont des liquides huileux, d'une odeur caractéristique, désagréable et pénétrante, d'une couleur jaune jusqu'à brune. Ils distillent sans décomposition dans le vide et perdent leur odeur désagréable au fur et à mesure de leur épuration. Ils forment les divers dérivés caractéristiques aux acides, parmi lesquels les sels sont presqu'exclusivement de la consistance d'onguents ou d'emplâtre ou tout au plus des corps solides amorphes. Nous ne savons encore que très peu de choses sur leur constitution, mais ils doivent, suivant toute probabilité, être des acides carboxyliques des naphtènes. De nombreux travaux ont été faits dans cette voie et le fait qui paraît parler le plus en faveur de la constitution carboxylique, est leur réduction par l'acide iodhydrique en hydrocarbures correspondants. C'est ainsi, suivant Aschan, que l'acide heptanaphtène carbonique a donné l'octonaphtène C^8H^{16} d'où on peut conclure à la présence du groupe carboxyle. En même temps, Markownikoff a réussi à obtenir l'acide hexanaphtène carbonique par une réduction énergique de l'acide benzoïque au moyen du sodium métallique.

L'acide obtenu cependant n'est pas identique avec son isomère l'acide naphténique $C^7H^{12}O^2$, on explique la différence par un cas d'isomérie.

Un autre auteur, Zaloziecki, croyait devoir attribuer à ces composés une sorte de fonction lactoalcoolique, ayant pu constater la présence simultanée du groupe hydroxyle par l'action de l'iode en présence de phosphore rouge.

Cette manière de voir a trouvé, dans ces derniers temps, une intéressante explication par l'étude des composé des naphtènes par Bruhn. Elle se base sur l'hypothèse d'un noyau à cinq atomes de carbone pour les naphtènes, et elle prend aujourd'hui de plus en plus de vraisemblance, à la condition de ne pas l'adopter exclusivement pour tous les naphtènes, car au point de vue scientifique actuel les naphtènes du pétrole sont des hydrocarbures, qui appartiennent au moins à trois systèmes différents, qui peuvent se déduire : 1° des benzènes hexahydrés ; 2° d'un noyau à cinq atomes de carbone (pentaméthylène) et 3° d'un noyau à six atomes de carbone (hexaméthylène). En l'absence de preuves du contraire on est donc obligé de considérer ces acides comme des acides carboxyliques des naphtènes pouvant appartenir à des noyaux de cinq ou de six atomes de carbone.

Le point culminant du critérium de ces corps intéressant serait évidemment leur synthèse et, dans cet ordre d'idées, une étude plus approfondie pourrait nous amener à l'utilisation des déchets considérables du traitement alcalin de la grande industrie du pétrole, déchets qui pourraient un jour servir de matières premières à une nouvelle industrie chimique.

On s'est efforcé de préparer des naphtènes techniquement purs, mais la séparation individuelle des différents types d'hydrocarbures, que représente le mélange complexe appelé pétrole, nous offre encore de grandes difficultés tant en raison du peu de différence des points d'ébullition des différents homologues et isomères qu'en raison de la présence simultanée d'hydrocarbures des séries aliphatique et aromatique. Au commencement on se servait presqu'exclusivement du mélange sulfonitrique, persuadé qu'on était que les hydrocarbures aromatiques étaient entièrement nitrés et complètement éliminés par ce traitement.

Mais on a trouvé depuis que principalement le benzène était retenu très énergiquement dans le mélange d hydrocarbures. D'après Markownikoff, il est facile de se débarrasser de ces dernières parties de benzène en le combinant au triphénylméthane, avec lequel il donne une combinaison cristalline insoluble. Les dérivés des naphtènes dont nous avons parlé plus haut nous offrent des manières multiples pour préparer des naphtènes chimiquement purs. Berthelot déjà nous a appris à préparer ces hydrocarbures au moyen des amines des naphtènes, en chauffant celles-ci avec de l'acide iodhydrique à environ 250°. On peut encore se servir des iodures ou des bromures de ces hydrocarbures, en les réduisant au moyen d'un couple zinc-cuivre ou mieux encore de zinc-palladium en solution alcoolique et en présence d'acide chlorhydrique Le rendement par cette méthode peut atteindre 70 à 75 % de la théorie.

Une autre méthode consiste à réduire les iodures ou bromures au moyen de la poudre de zinc en solution alcoolique aqueuse, et elle donne des rendements presque théoriques.

Les composés inférieurs des naphtènes peuvent aussi s'obtenir au moyen des semi-carbazones de leurs cétones ; ces semi-carbazones cristallisent bien, se laissent facilement séparer par cristallisation fractionnée et on possède, par conséquent, un critérium certain de leur pureté par l'établissement du point de fusion constant.

Nous donnons ci-après les points de fusion de quelques-unes des semi-carbazones des cétones cycliques :

Semicarbazone	*Cétone*	Point de fusion des semicarbazones
$C^7H^{13}Az^3O$	Cyclohexanone	166-167°
	β-méthylecyclopentanone	184-185°
$C^8H^{15}Az^3O$	α-méthylecyclohexanone	193-194° (décomposition)
	β méthylecyclohexanone	180-181°
	β-méthylecyclohexanone	191-192°
	γ-méthylecyclohexanone	199
	Subérone	163-164°
(α-stéréoisomère)	αα-dimethylecyclopentanone	190-191°
(β-stéréoisomère)	αα-diméthylecyclopentanone	184-185° (décomposition)
$C^9H^{17}Az^3O$	γ-éthylecyclohexanone	175-176°
(α-stéréoisomère)	αα-diméthylecyclohexanone	197-198° (décomposition)
(β-stéréoisomère)	αα-diméthylecyclohexanone	183-184° (décomposition)
$C^{10}H^{19}Az^3O$	αα-diéthylecyclopentanone	186-187°
$C^{11}H^{21}Az^3O$	αα-diéthylecyclohexanone	168-169°

Dans ces derniers temps on a réussi aussi de faire cristalliser divers naphtènes par l'application du froid au moyen duquel on peut les obtenir d'une grande pureté.

L'hexanaphtène par exemple, se prend d'abord en masse à — 46° ; si on filtre ce produit et qu'on le refroidit à nouveau, on obtient de l'hexanaphtène pur se solidifiant à — 11°.

Outre ces modes de préparation pour lesquels nous employons des produits naturels ou leur dérivés, nous connaissons aujourd'hui toute une série de procédés synthétiques. Vu que ces polyméthylènes cycliques occupent, comme nous l'avons fait remarquer déjà, une position intermédiaire entre les dérivés de la série grasse et ceux de la série aromatique, nous pouvons les obtenir également par ces deux classes de composés.

En partant d'hydrocarbures aromatiques, c'est Wreden (1) qui, le premier, nous apprit à préparer le supposé hexahydrobenzène et ses homologues par la réduction au moyen de l'acide iodhydrique à haute température des hydrocarbures aromatiques correspondants. Disons de suite que cette réduction (hydrogénation) des carbures aromatiques ne se passe pas aussi simplement qu'on se la figurait tout d'abord. On a en effet remarqué que la réduction ne s'arrête pas à la simple addition du nombre possible d'atomes d'hydrogène, mais qu'il y a en même temps une scission de la molécule du benzène sans formation d'un noyau à cinq atomes de carbone (pentaméthylènes). Cette réduction s'opère généralement de la manière suivante : on chauffe l'hydrocarbure correspondant avec un grand excès d'acide iodhydrique en présence de phosphore rouge en tube scellé pendant plusieurs heures à environ 280°. On lave ensuite le produit de réaction à l'alcali dilué, le sèche sur $Ca\ Cl^2$ et distille à la vapeur d'eau. Comme il y a toujours des traces d'hydrocarbure aromatique non transformé on l'élimine au moyen du triphénylemethane, dont nons avons parlé plus haut.

Tout récemment MM. Paul Sabatier et J.-B. Senderens (2) ont publié une méthode générale de synthèse de naphtènes en partant des hydrocarbures benzéniques Tous ces hydrocarbures peuvent être hydrogénés facilement en les chauffant à des températures de 170-200° en présence de nickel réduit. Cette méthode fournit suivant les auteurs directement les dérivés hexahydrés correspondants.

(1) *Liebegs Ann. Chem.* 187, 153 (1877). — (2) Académie des Sciences, mars 1901.

Différents dérivés halogénés de la série grasse nous conduisent également à ces polyméthylènes cyclique, tels les dibromures, en les traitant en solution de toluène par le sodium métallique, les chlorobromures des méthylènes en les traitant d'abord par l'éthylate de sodium et en transformant ensuite les diméthoxyméthylènes obtenus par le potassium métallique et enfin ces mêmes diméthoxyméthylènes donnent avec l'acide bromhydrique, à environ 150°, des dibromures de polyméthylènes, qui en solution dans le xylène et en présence de sodium métallique, se réduisent facilement en polyméthylènes cycliques. Ces réactions se représentent par les formules suivantes :

$$Cl.\,(CH^2)^3.\,Br + CH^3ONa = NaBr + Cl.\,(CH^2)^3.\,OCH^3$$

$$2Cl.\,(CH^2)^3\,OCH^3 + K^2 = 2KCl + CH^3O.\,(CH^2)^6.\,OCH^3$$

$$CH^3O.\,(CH^2)^6.\,OCH^3 + 2HBr = 2CH^3OH + Br.\,CH^2.\,CH^2.\,CH^2.\,CH^2.\,CH^2.\,CH^2.\,Br.$$

$$Br.\,CH^2.\,CH^2.\,CH^2.\,CH^2.\,CH^2.\,CH^2.\,Br + Na^2 =$$

$$2NaBr + \underbrace{CH^2.\,CH^2.\,CH^2.\,CH^2.\,CH^2.\,CH^2.}$$

Les camphres de la formule générale $C^nH^{2n}O$ nous conduisent également à des hydrocarbures cycliques tels que C^nH^{2n}, C^nH^{2n-2}, C^nH^{2n-4}, qui constituent des isomères des naphtènes, des naphtylènes et des terpènes isolés du pétrole.

C'est ainsi que Berkenheim (1) a obtenu, en traitant le menthol par l'acide iodhydrique, un carbure $C^{10}H^{20}$, point d'ébullition 169-170.5° qui a une odeur de pétrole et est isomère avec le décanaphtène du pétrole.

Rappelons la formule du menthol :

$$(CH^3)^2.\,CH.\,CH\begin{cases} CH^2.\,—\,CH^2 \\ CH^2.\,CH(OH) \end{cases}CH.\,CH^3$$

Le tétrahydrocarvéol :

$$CH^3.\,CH\begin{cases} CH(OH).\,CH^2 \\ CH^2\,—\,CH^2 \end{cases}CH.\,CH(CH^3)^2$$

chauffé avec du bisulfate de potasse à 200° donne un carbure $C^{10}H^{18}$, bouillant à 175-176°.

Le camphre ordinaire fournit au moyen de l'acide iodhydrique des hydrocarbures de la formule C^nH^{2n-2}. Starodubsky (2) a obtenu un mélange de décanaphtylènes isomères $C^{10}H^{18}$, qui se laissent transformer en décanaphtènes, qui, eux, sont identiques avec ceux obtenus du pétrole.

La pulégone se transforme facilement par une sorte d'hydrolyse en acétone et β-méthyle hexaméthylènecétone :

```
        CH³                                   CH³
         |                                     |
        CH                                    CH
         |                                     |
CH² —/   \— CH²                      CH² —/   \— CH²
    |     |           + H²O =            |     |          + CH³. CO. CH³
CH² —\   /— CO                       CH² —\   /— CO
         |                                     |
        CH                                    CH²
        ||
        CH
     CH³/ \CH³
```

Les acides dicarboxyliques de la formule $C^nH^{2n-2}O^4$, tels que l'acide β-méthyl adipique COOH. CH². CH². CH(CH³). CH². COOH nous conduisent facilement, par la distillation sèche de leurs sels, aux cétones correspondantes, qui se laissent transformer par les méthodes ordinaires en carbures cycliques C^6H^{12} de la série du méthylapentaméthylène.

$$CH^3.\,HC\begin{cases} CH^2.\,CH^2 \\ CH^2.\,CH^2 \end{cases}$$

L'acide diméthyladipique donne par la même voie le diméthylpentaméthylène C^7H^{14}.

L'acide pimélique normal COOH. CH². (CH²)⁴. COOH nous donne la cétone cyclique

```
CH². CH² CH²
|          |
CH². CH². CO
```

qui elle même donne par réduction le méthyl pentaméthylène C^6H^{12} et non l'hexaméthylène.

L'acide α-méthylpimélique, en passant par la cétone correspondante, fournit le carbure cyclique C^7H^{14}, un heptanaphtène, qui est identique avec celui obtenu plus haut au moyen de la pulégone.

(1) *Berichte* 1892, 686. — (2) *Journ. russ. phys. Chem. Ges.* 1890, 65.

CH^3
|
$CH — CH^2 . CH^2 . CH^2 . CH^2$
| |
COOH   COOH

Acide α-méthylpimélique

→

CH^2
H^2C — — CH^2
H^2C — — $CH . CH^3$.
CO

Méthylehexaméthylènecétone

→

CH^2
H^2C — — CH^2
H^2C — — $CH . CH^3$.
CH^2

Méthylhexaméthylène

L'acide diméthylpimélique nous conduit de la même manière au carbure C^8H^{16}, qui est un 1-3 diméthylhexaméthylène.

$CH^3 — CH — COOH$
|
$(CH^2)^3$
|
$CH^3 — CH — COOH$

Acide diméthylpimélique

→

$CH^3 — CH$ \
|
$(CH^2)^3$ > CO
|
$CH^3 — CH$ /

Diméthylcétohexaméthylène

→

CH^3
|
$CH^2 . CH$
CH^2 < > CH^2
$CH^2 . CH$
|
CH^3

1-3 diméthylhexaméthylène

L'acide diéthylpimélique donne la 1-3 diéthylehexaméthylène qui est identique avec le β-décanaphtène isolé du pétrole par Zelnisky et Rudewitsch.

L'acide triméthylpimélique nous fournit de même manière le carbure C^9H^{18}, qui est le 1. 2. 5 triméthylnhexaméthylène et qui est isomère du ononaphtène du pétrole.

CH^2
$CH^3 . HC$ — — CH^2
$CH^3 . HC$ — — $CH . CH^3$
CH^2

1. 2. 5 triméthylhexaméthylène

Enfin *l'acide subérique* nous fournit, en passant par la cétone subérone, le carbure C^7H^{14}, bouillant à 97-101°, et qui est identique avec l'heptanaphtène du pétrole isolé par Markowuikoff.

Les acides dicarboxyliques de la formule générale :

$C^nH^{2n-4}O^4$

$CH^2 . C(CH^3) . COOH$
| |
$CH^2 . C(C^3H^7) . COOH$

comme l'acide camphorique, donnent au moyen du pentachlorure de phosphore, etc., des anhydrides ; ainsi en prenant l'acide camphorique nous obtenons son anhydride et celui-ci, traité par le chlorure d'aluminium, nous donne l'acide isolaurique :

CH^3 CH^3
\ /
C
|
CH^2 — — C < CH^3
                CO
CH^2 — — CH — CO > O

Anhydride de l'acide camphorique

= CO +

CH^3 CH^3
\ /
C
|
CH^2 — — $C — CH^3$
CH^2 — — C — COOH

Acide isolaurique

ce dernier enfin nous mène au carbure non saturé C^8H^{14}, octonaphtylène, qui, lui-même peut être réduit en C^8H^{16} qui est l'octonaphtène. Suivant ses propriétés ce carbure ne serait pas un dérivé du penta-méthylène, mais de l'hexaméthylène.

CH^3 CH^3
\ /
C
|
H^2C — — CH^2
H^2C — — CH^2
|
CH^2

Les acides bicarboxyliques de la formule $C^nH^{2n-8}O^6$ peuvent également être transformés en carbures cycliques. C'est ainsi que l'éther diméthylique de l'acide succinylsuccinique.

$CH^2 . CO . CH . COOH$
| |
$COOH . CH . CO . CH^2$

donne le p-dicétohexaméthylène :

$$CO\left\langle\begin{matrix}CH^2.\ CH^2\\ CH^2.\ CH^2\end{matrix}\right\rangle CO$$

qui peut être réduit en son alcool, la chinite :

$$OHHC\left\langle\begin{matrix}CH^2.\ CH^2\\ CH^2.\ CH^2\end{matrix}\right\rangle CH.\ OH$$

et enfin en hexanaphtène ou hexaméthylène.

Nous connaissons enfin une dernière voie pour arriver à ces hydrocarbures, c'est celle de la transformation des produits de condensation des aldéhydes avec l'éther acétylo-acétique. C'est la synthèse générale élaborée par Knövenagel [1]. En condensant une aldéhyde avec l'éther acétylo-acétique on obtient des 1-5 dicétones, qui se laissent scinder en éther d'acides carboxyliques hydro-aromatiques, qui eux-mêmes donnent, par des réactions un peu compliquées, finalement les hydrocarbures cycliques saturés. Les formules suivantes expliquent la marche de cette réaction.

$$2CH^3.\ CO.\ CH^2.\ COOC^2H^5 + CH^3C\begin{matrix}/\!/O\\ \diagdown H\end{matrix} = H^2O + \begin{matrix}C^2H^5.\ OOC.\ CH.\ CO.\ CH^3\\ |\\ CH.\ CH^3\\ |\\ C^2H^5.\ OOC.\ CH.\ CO.\ CH^3\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}C^2H^5.\ OOC.\ CH.\ C.\ CH^3\\ |\qquad \diagdown\!\diagdown\\ CH^3.\ CH \qquad\\ |\qquad\qquad\\ C^2H^5\ OOC.\ CH.\ CO.\ CH\end{matrix}$$

et en généralisant :

$$\begin{matrix} & CH - R & \\ & | & \\ H^3C - & \bigcirc & - CH^2 \\ OC - & & - C.\ CH^3 \\ & | & \\ & CH & \end{matrix}$$

et enfin

$$\begin{matrix} & CH - R & \\ & | & \\ H^2C - & \bigcirc & - CH^2 \\ {}^{H}_{OH}\rangle C - & & - CH.\ CH^3 \\ & | & \\ & CH^2 & \end{matrix}$$

Cyclohexanol

$$\begin{matrix} & CH.\ R & \\ & | & \\ HC - & \bigcirc & - CH \\ HC - & & - CH.\ CH^3 \\ & | & \\ & CH^2 & \end{matrix}$$

Cyclohéxène

$$\begin{matrix} & CH.\ R & \\ & | & \\ H^2C - & \bigcirc & - CH^3 \\ H^2C - & & - CH.\ CH^3 \\ & | & \\ & CH^2 & \end{matrix}$$

Cyclohexane

En raison du développement encore restreint de cette chimie des naphtènes nous rencontrons à l'heure actuelle encore de grandes difficultés, quand il s'agit de déterminer la constitution d'un de ces composés. La synthèse qui, généralement, est le meilleur moyen pour la détermination de la constitution ne nous aide ici que partiellement, parce que, pour la plupart des cas, il y a encore discussion sur la constitution réelle des produits de départ.

Certaines réactions cependant, applicables pour presque tous les naphtènes, peuvent nous guider et aider à éclaircir dans beaucoup de cas la nature chimique d'un composé quelconque.

Nous avons à citer, en premier lieu, l'action de l'acide nitrique, qui, surtout à chaud, est principalement oxydante. Cet agent nous a servi à prouver que, par exemple, l'hexanaphtène représentait réellement un noyau de six atomes de carbone, vu que son oxydation fournit avec de bons rendements de l'acide adipique.

D'autre part, l'action purement nitrante de l'acide nitrique dilué nous a démontré, que le supposé hexahydrobenzène de Wreden ne contenait pas un noyau de six, mais de cinq atomes de carbones. Ce composé donne en effet un dérivé nitré tertiaire, qui force à supposer la présence du groupe $>$ CH —, dont la présence ne peut être expliquée dans le cas de C^6H^{12} que par l'existence d'un noyau à cinq atomes de carbone.

$$\begin{matrix}CH^2 - CH^2\\ |\\ CH^2 - CH^2\end{matrix}\rangle C(AzO^2).\ CH^3$$

La réaction de Friedel-Crafts, concernant la préparation de cétones par l'action du chlorure ou bromure d'aluminium sur les hydrocarbures en présense de chlore anhydrides d'acides organiques, appliquable aux naphtènes, a une grande importance. Elle permet d'obtenir des cétones de naphtènes tout en conservant à ceux-ci leur véritable structure moléculaire.

L'oxydation au permanganate en milieu alcalin peut aussi nous renseigner dans certains cas.

Pour terminer, il y aurait encore à mentionner la déshydration en chauffant les naphtènes sous pression en présence de soufre. De cette manière, Markownikoff a pu transformer l'octonaphtène en métaxylène. Le mécanisme de la réaction n'est pas encore bien déterminé et, en admettant pour l'octonaphtène un noyau à cinq atomes de carbone, elle serait assez complexe :

(1) *Ann. Chim.* 281, 25 (1894) ; 288, 321 (1895) ; 289, 131 (1895).

CH²
H²C — — CH. CH². CH². CH³
H²C — — CH²

— 6H =

CH
CH³. C — — C. CH²
HC — — CH
CH

Finalement, pour en montrer la dérivation, rapprochons des naphtènes et de leurs dérivés les nouvelles cétones étudiées par Tiemann et Krüger.

Le citral : $(CH^3)^2$ C : CH. CH² CH² C(CH³) : CH.COH se condense facilement avec l'acétone en milieu alcalin et donne la Pseudoionone, une 2,6-diméthyle-4,6,8 undécatriénone

$$(CH^3)^2 C : CH.\ CH^2.\ CH^2.\ C(CH^3) : CH.\ CH ; CH.\ CO.\ CH^3.$$

qui, par l'action des acides dilués, se transpose en ionone cyclique, qui est une

3, 5, 5 trimétlyle cyclohexène (1) 4' — Buténylone

CH³ \ C / CH². CH² \ CH
CH³ / \ CH. C // CH
| \ CH³
CH : CH. CO. CH³

son isomère, la

3, 3, 5 triméthylecyclohexène (1) 4'-Buténylone est l'Irone

CH. C(CH³)². CH. CH : CH. CO. CH³
|| |
CH — CH² — CH — CH³

Ceux de nos lecteurs qui s'intéresseront tout particulièrement à cette nouvelle branche de composés trouveront, outre les considérations générales mentionnées ci-dessus, des détails de classification et des indications des travaux originaux dans l'ouvrage récemment paru de Wischin, par la librairie Vieweg et Sohn, à Braunschweig. La publication de Wischin n'est qu'un premier essai et nous sommes persuadés que l'étude ultérieure de ces dérivés intéressants fera vivement accroître cette collection encore restreinte des dérivés des naphtènes.

Utilisation des déchets de l'industrie des huiles minérales.

Par **M. F. Ulzer**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, vol. XIII, p. 1273).

Sous ce titre, R. A. Wischin (1) avait publié un travail dans lequel il décrit les différents moyens imaginés pour utiliser l'acide résiduaire, le goudron acide et les lessives résiduaires de l'industrie des huiles minérales. Il y signale aussi, entr'autres, le procédé de P. A. Lidow (2) qui prétend qu'on peut retirer, des acides naphténiques contenus dans les lessives résiduaires provenant du raffinage du pétrole, un produit pouvant remplacer avantageusement l'huile pour rouge turc. Ce produit aurait donné des résultats satisfaisants. Il y a quelques années, j'avais également fait des essais, dans le but de préparer un succédané de l'huile pour rouge turc, et cela en partant des acides naphténiques. Les différents produits que j'avais obtenus m'avaient servi à faire des essais de teinture, et, en même temps, j'avais fait, dans des conditions identiques, des essais parallèles avec la meilleure qualité d'huile pour rouge turc, à base d'huile de ricin. Les teintes obtenues avec le succédané n'avaient nullement eu le feu produit par l'huile véritable, à base d'uile de ricin.

J'avais fait aussi quelques essais, en vue d'employer les acides naphténiques à la préparation de savons. Les savons sodiques obtenus, de couleur plus ou moins brune, présentent une certaine analogie avec les savons mous. Mais ils possèdent une odeur très désagréable, dont s'imprègne les objets lavés.

Les acides naphténiques, fractionnés dans le vide, après avoir été débarrassés des carbures d'hydrogène qui les accompagnent, fournissent des produits tout à fait incolores, à odeur relativement faible, produits permettant d'obtenir des savons sodiques plus ou moins consistants, presque blancs. Les objets lavés avec ces savons purs présentent cependant toujours une odeur faible, mais excessivement désagréable, et il n'est pas possible de les en débarrasser. Cette circonstance empêchera sans doute l'emploi d'acides naphténiques même purs dans la fabrication des savons.

(1) *Zeits. chr. Angew. Chem.*, 1900, 507.
(2) *Journ. russ. phys. Ger.*, 1898, 224.

CELLULOSE

Sur les solutions sulfitiques résiduelles dans la préparation de la cellulose.

Par **M. Heinrich Seidel.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, p. 952, 1900).

Les solutions sulfitiques résiduelles, dans la préparation de la cellulose, à partir du bois, constituent un produit secondaire, intéressant à divers points de vue. On prépare la cellulose de bois presque exclusivement aujourd'hui au moyen des procédés au bisulfite de Mitscherlich ou de Ritter-Kellner et les quantités de solutions résiduelles sont considérables. En effet, une fabrique produisant 200 quintaux par jour évacue en même temps 2000 hectolitres de solutions qui contiennent environ 200 quintaux de produits solides.

On envoie aujourd'hui, en très grande partie, ces liquides dans les cours d'eau et la question de leur nocivité a déjà, à mainte reprise, préoccupé les riverains, les fabricants et les autorités.

Aussi se pose-t-on la question de l'utilisation de ces quantités de produits résiduels. Faisant même abstraction de l'inconvénient qu'il peut y avoir à les faire écouler dans les rivières, il reste toujours à considérer, au point de vue du chimiste, qu'on perd par quintal de cellulose fabriqué à peu près autant de substances solides et que la solution contient environ 10 kilogrammes de soufre qu'on ne peut régénérer.

Etudions tout d'abord les propriétés générales de ces solutions. C'est un liquide qui, lorsqu'il sort des cuves de la fabrique, possède une couleur variant du jaune au brun foncé et dont le poids spécifique est de 1,05 environ. Son odeur est faiblement aromatique et goudronneuse et il s'y mêle, plus ou moins fortement, celle de l'acide sulfureux. Les solutions les plus claires sentent plus fortement l'acide sulfureux que les solutions foncées, car les premières proviennent ordinairement de cuves où l'opération a été menée moins énergiquement et où l'acide sulfureux a été moins complètement utilisé. C'est ainsi que les solutions, dans le procédé Mitscherlich (longue cuisson à 2 atmosphères de pression et à une température de 106°-110°) sont ordinairement plus claires et sentent plus l'acide sulfureux que celles obtenues dans le procédé Ritter-Kellner (durée plus courte d'ébullition, sous 5 à 6 atmosphères et à 145°-160°).

En évaporant ces liquides, on obtient tout d'abord un sirop qui se transforme finalement en un résidu sec, brun plus ou moins foncé. Il forme environ les 10 % de la solution primitive. Sa saveur est légèrement amère. Les cendres, calculées en chaux vive, représentent 6 % de son poids, les cendres brutes 12 %, à l'état de sulfates 14 %. La teneur en potassium est très faible, au plus 0,02 %, comme celle en azote (0,4 %). La quantité de soufre est très variable, elle dépend beaucoup de la façon dont la préparation est menée. Le résidu solide des solutions contient 5 à 6 % du soufre combiné initial, avec le procédé Mitscherlich, 7 à 8 % avec le procédé Ritter-Kellner.

Dans la solution qui sort des cuves on a pu déceler les composés suivants :

1° Faibles quantités d'acide sulfureux libre et combiné.

2° Très faibles quantités d'acide sulfurique.

3° Comme produit principal, une combinaison organique sulfo-calcaire, selon toute vraisemblance du ligninesulfonate de chaux (1).

4° De petites quantités de pentoses et de pentosanes (2).

5° Du mannose, du dextrose et du galactose (3).

6° Du furfurane libre (4).

7° Des traces de vanilline ou d'un corps analogue (5).

8° De faibles quantités d'une substance terpénique (6).

9° De petites proportions de soufre, qui, en règle générale, s'est déjà déposé dans les canalisations (7).

Comme nous l'avons dit, la teneur en acide sulfureux varie suivant le procédé qu'on emploie. On doit admettre, en général, que la quantité d'acide sulfureux est très faible. En effet, on suit ordinairement la marche de l'opération en titrant l'acide sulfureux et on considère la cuisson comme terminée lorsqu'il a atteint un minimum déterminé. Le travail de la cellulose « dure » fournit des solutions comparativement riches en acide sulfureux ; celui de la cellulose tendre et facile à blanchir des solutions qui n'en contiennent presque pas. En examinant nombre de solutions résiduelles de diverses fa-

(1) Lindsey et Tollens. — *Lieb. Ann.*, **267**, 341 ; Streeb. — *Thèse Gœttingen*, 1892, et Seidel et Hanak. — *Mittheilungen des Technol. Gew. Muséums*, 1897, II et III.

(2) Lindsey et Tollens — *Loc. cit.* ; Ulzer et Seidel. — *Mitth. des Technol. Gew. Museums*, 1896, I ; Cross et Bevan. — *Cellulose*, 1895, 201.

(3) Lindsey et Tollens — *Ann.*, **267**, p. 341.

(4) Seidel et Hanak. — *Mitth. des Tech. Gew. Muséums*, 1898, IV.

(5) Lindsey et Tollens. — *Ann.*, **267**, p. 391, *Mitth. des Gew. Muséums*, 1897, II.

(6) Seidel. — *Mitth. des Tech. Gew. Muséums*, 1897, II.

(7) Seidel et Hanak. — *Ibid.*, 1897, III.

briques, j'ai trouvé que l'acide sulfureux total variait entre 0,10 et 0,64 % comme limites extrêmes ; au moins la moitié de l'acide sulfureux était à l'état combiné.

La quantité des substances décrites sous les numéros 4 à 9 est extrêmement faible.

Notons seulement que les pentoses et les pentosanes ont été déterminées quantitativement par la méthode au furfurane, mais qu'on a constaté, sans doute possible, la présence de furfurane libre dans la solution. La vanilline et les dérivés terpéniques proviennent de l'intérieur des cellules ligneuses. Les petites quantités de soufre doivent provenir d'un réglage défectueux de l'opération, car il ne peut s'en former que lorsqu'il n'y a plus d'acide sulfureux dans la cuve.

L'acide sulfurique et les sulfates sont aussi en petite proportion ; le sulfate de chaux se dépose ordinairement dans les canalisations de vidange (1). Il s'en forme toujours de nouvelles quantités par oxydation de l'acide sulfureux à l'air. J'ai trouvé que l'acide sulfurique total variait entre les limites extrêmes de 0,019 à 0,62 % de la solution, et que sa teneur était en corrélation avec la teneur en acide sulfureux.

L'autre portion du résidu sec constitue cette substance organique sulfo-calcaire que nous avons signalée et dont Lindsey et Tollens (2), Streeb (3), Klason (4) et d'autres auteurs (5) ont entrepris l'étude. En la précipitant par l'alcool, on peut l'obtenir sous forme d'une masse gommeuse à éclat soyeux qui, par dessiccation, devient cassante et friable. On peut aussi l'extraire en additionnant la solution de chlorure de sodium, de sulfate de magnésium, etc. Avec les acides minéraux concentrés, comme avec l'acétate de plomb, il se forme des précipités dans la solution sulfitique, mais ils sont toujours amorphes et la précipitation n'est jamais complète. La purification de cette substance offre de grandes difficultés.

On peut admettre que la composition du produit varie suivant le procédé de désincrustation du bois, la marche de ce procédé influant sûrement sur la teneur en soufre. C'est ainsi que la teneur en soufre, calculée pour le produit débarrassé du résidu fixe, a été trouvée égale à 5,52 % par Lindsey et Tolleus, à 7,40 % par Streeb, à 5,65 % par Seidel (solution provenant d'une fabrique autrichienne), à 8,80 par Seidel et Hanak (solution provenant d'une fabrique silésienne), à 7,39 % par Seidel et Hanak (fabrique du Wurtemberg).

Des résultats expérimentaux on peut donner les conclusions suivantes comme définitives :

Le produit en question est facilement soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, presque insoluble dans l'alcool. Il renferme un groupe cartonyle actif, comme cela ressort de sa réaction avec la phénylhydrazine (6). Il contient un groupe méthoxyle (7), il se forme, en effet, de l'iodure de méthyle quand on le traite par la méthode de Zeisel. C'est un agent réducteur actif (8), il réduit la liqueur de Fehling, le peroxyde de plomb, le bichromate de potasse, l'indigo, le bleu de méthylène, etc. Le soufre est lié au carbone dans un groupe sulfonique, fait qui a été prouvé par les réactions suivantes :

1° Le composé n'est pas une combinaison bisulfitique, analogue à celles que forment les cétones et les aldéhydes, car il ne se décompose pas quand on l'additionne peu à peu d'un acide ou d'un alcali (9).

2° Pour la même raison, ce n'est pas un éther de l'acide sulfureux.

3° La difficulté qu'on a à le décomposer parle en faveur d'une combinaison sulfonique.

4° La présence d'un groupe sulfonique est prouvée par le fait que, fondu avec de la potasse, le composé en question fournit du sulfate de potassium (10).

5° La chaux doit exister à l'état de sulfonate et non comme dans les saccharates, par exemple, car elle n'est pas précipitée par l'acide carbonique ; du reste il est improbable *a priori* que la chaux existe dans un groupe carboxyle ou alcoolique. En outre on a préparé, à partir du sel de chaux, les sels de zinc, de baryum et de sodium et l'acide lui-même (11).

6° Traitée par les agents oxydants, cette substance donne du sulfate de chaux et des produits organiques oxydés.

En présence de ces faits, on peut, à bon droit, considérer le constituant principal des solutions résiduelles comme du ligninesulfonate de chaux.

La chaux est très fortement liée à la substance, on obtient bien des précipités avec les réactifs ordinaires, mais l'opération dure plusieurs jours et l'on est forcé de recourir à des artifices spéciaux pour obtenir une précipitation complète.

Il est vraisemblable que les sels de l'acide ligninesulfonique sont très faiblement dissociés en leurs ions. Néanmoins on peut préparer les sels purs d'autres métaux que la chaux. J'ai obtenu et analysé les sels purs de calcium, de baryum, de zinc et de sodium.

Les teneurs en Na^2O, BaO, ZnO et CaO étaient dans les rapports :

$$5{,}90 : 14{,}49 : 6{,}95 : 5{,}64$$

tandis que, en prenant comme base le sel de baryum, les rapports sont, théoriquement :

$$4{,}87 : 15{,}49 : 7{,}62 : 5{,}30$$ (12).

La proportion de soufre dans les sels était la suivante :

Sel de sodium	8,40 %
» baryum	7,77 »
» zinc	7,86 »
» calcium	8,44 »

(1) Seidel et Hanak. — *Loc. cit.*, 1897. — (2) Tollens. — *Ann.*, **247**, 341. — (3) Streeb. — *Loc. cit.*
(4) *Chem. Zeitung.* R. 1897, p. 261. — (5) Cf. *Mitth. des Techn. Gew. Muséums*, 1847-1898, II-IV.
(6) Klason. — *Chem. ztg.* R. 1897, p. 261 ; Seidel. — *Loc. cit.*, 1897, III. — (7) Lindsey et Tollens.— *Loc. cit.*
(8) Seidel et Hanak. — *Loc. cit.*, 1898, IV. — (9) Streeb. — *Loc. cit.* ; Seidel et Hanak. — *Loc. cit.*, 1897, III.
(10) Streeb. — *Loc. cit.* ; Seidel et Hanak. — *Ibid.* — (11) Streeb. — *Ibid.* ; Seidel et Hanak. — *Ibid.*
(12) Seidel et Hanak. — *Loc. cit.*

On en déduit, pour l'acide :

d'après le sel de sodium	. . . .	8,92 %
» baryum	. . . .	9,08 »
» zinc	. . . .	8,44 »
» calcium	. . . .	8,95 »

soit, en moyenne, 8,87 % de soufre.

On a trouvé, dans l'acide ligninesulfonique libre, préparé avec assez de peine, 8,80 % de soufre.

Du reste je donnerai ici un résumé des diverses analyses d'acide ligninsulfonique :

1° Lindsey et Tollens.

C = 56,12 % H = 5,30 % S = 5,65 %

2° Seidel (fabrique autrichienne).

C = 56,27 % H = 5,87 % S = 5,52 %

3° Seidel et Hanak (fabriques de Silésie).

C = 53,69 % H = 5,22 % S = 8,80 %

4° Streeb.

C = 50,22 % H = 5,64 % S = 7,87 %

Les résultats 1 et 2 sont, pour ainsi dire, identiques.

Si l'on retranche de ces nombres la valeur correspondant au groupe SO^2, on trouve pour la lignine les proportions suivantes de carbone et d'hydrogène.

D'après 1 et 2.	C = 64,00 %	H = 6,65 %
» 3.	C = 65,1 »	H = 6,33 »
» 4.	C = 59,61 »	H = 6,69 »

Or, Streeb trouve pour une substance qu'il nomme acide lignique et qu'il a retirée des solutions sodiques de cellulose :

C = 64,40 % H = 5,27 %

et pour la substance désulfurée retirée des solutions sulfitiques.

C = 62,77 % H = 5,56 %

Si ces nombres ne présentent pas une exactitude suffisante pour qu'on puisse en déduire une formule pour la lignine du bois, leur concordance est néanmoins suffisante pour qu'on puisse affirmer :

1° Que la lignine contient environ 64 % de carbone, 6 % d'hydrogène et 30 % d'oxygène ;

2° Que la substance qu'on rencontre dans les solutions sulfitiques est le sel de chaux d'un acide sulfoné de la lignine ;

3° Suivant le mode de traitement du bois, il subsiste dans le composé un certain nombre de molécules non sulfonées (1).

4° Le poids moléculaire de la lignine est au moins égal à 500 (2).

La question de l'emploi des solutions sulfitiques résiduelles a, dès le début, préoccupé les fabricants. Outre qu'il s'agit ici d'utiliser des quantités considérables de produits, on rencontre déjà des difficultés quand il ne s'agit que de s'en débarrasser. Ce n'est que dans des cours d'eau d'une certaine importance que l'on peut sans trop d'inconvénients les déverser.

Pour les rivières plus petites, les résultats étaient tels que les fabriques se voyaient forcées d'évaporer la totalité de leurs solutions résiduelles. Une installation de ce genre majore le prix de revient de la cellulose d'environ 2 fr. 50 par quintal ; il est donc évident que ce serait déjà un grand progrès que d'éliminer sans frais ces liquides encombrants. Les fabriques emploient aujourd'hui comme combustible les solutions concentrées à consistance sirupeuse. La valeur de ce combustible est faible, on compte 25 à 35 centimes par quintal de solution à 50 % de résidu sec.

Dorenfeldt prétend qu'on obtient un peu plus de calorique avec son procédé, mais, à ma connaissance, il n'est employé dans aucune des fabriques qui sont forcées d'évaporer leurs liquides résiduels.

On brûle les solutions sirupeuses d'après deux systèmes : ou bien on concentre, sous pression réduite (3), la solution jusqu'à 50 % de résidu sec, on la mélange à de la sciure de bois et on emploie le produit obtenu comme combustible ; ou bien, on fait couler la solution sur le sol des soles, en sens inverse des gaz chauds, elle se concentre ainsi et arrive dans le foyer où elle est brûlée. On a songé à récupérer l'acide sulfureux qui se forme pendant la combustion, mais sa proportion est trop faible et il est souillé de trop d'impuretés. En outre, une fraction notable du soufre reste dans les cendres à l'état de sulfate et de sulfite de chaux et l'on ne pourrait le régénérer que par un procédé analogue à celui que l'on emploie dans la fabrication de la soude (4). Ce procédé est de nouveau trop compliqué, à cause des autres composés en présence.

(1) Ceci semble bien prouvé par la concordance des % en carbone et hydrogène calculés à partir des acides ligninsulfoniques de diverses provenances (1,2 et 3).

(2) Le poids moléculaire est calculé à partir du sel de sodium de l'acide ligninsulfonique, considéré comme monobasique. J'ai désigné sous le nom de lignine la substance mère de l'acide sulfonique et non la matière qui se trouve originellement dans le bois.

(3) J. Novak. — D. R. P. 74030 ; Q. Kumpfmuller et E. Schultgen. — D. R. P. 84438.

(4) Seidel et Hanak. — *Loc. cit.*

On a aussi préconisé ces solutions comme engrais et pour l'arrosage; mais elles contiennent trop peu de potasse et d'azote pour avoir de la valeur et leur consistance visqueuse peut être nuisible.

Il existe un grand nombre de brevets (1) pour la régénération du soufre. Ils partent, en partie, du principe erroné que, dans la solution, il se trouve encore une quantité importante d'acide sulfureux libre ou continue. Or, ce n'est nullement le cas, la fabrication de la cellulose conduit justement à une destruction presque complète de cet acide. Il se dégage seulement une partie de l'acide sulfureux au cours de l'opération, mais il peut être immédiatement récupéré. En tout cas, la plus grande partie du soufre reste liée à des matières organiques, dans la solution.

Le procédé de M. Viggo Beutner, Drewsen (D. R. P. 67889) consiste à séparer, à l'état d'acide sulfureux, le soufre combiné à la matière organique et à rendre la substance organique, (lignine) insoluble, en chauffant sous pression avec de la chaux. Le produit, mélange de sulfite de chaux, de sulfate et de lignine, peut être employé, au lieu de chaux, pour préparer la solution de bisulfite. Sans doute, ce procédé peut être mené à bien et quelques fabriques sont en train de l'installer. Quoi qu'il en soit, l'opération du chauffage et toutes les manipulations en sont chères et malcommodes; au reste, la solution obtenue doit laisser beaucoup à désirer au point de vue de la pureté.

On a déjà recommandé ces liquides comme nourriture pour les bestiaux, mais sa composition chimique (6-8 $^0/_0$ de soufre !) rend cette idée impraticable ; on ne la rend pas meilleure en benzoylant (D. R. P. 97935) la matière organique contenue dans la solution par la méthode de Schotten-Baumann.

On a condensé la solution avec de l'aldéhyde formique et on a découvert aux produits obtenus une action antiseptique, mais ces composés sont excessivement huileux.

Le brevet D. R. P. 45951 préconise l'utilisation du produit de la distillation sèche du résidu du liquide. J'ai effectué cette opération avec les résultats suivants : il se dégage un gaz à forte odeur de mercaptan, puis il distille une fraction liquide qui renferme de l'acide acétique, de l'acétone et des phénols, entre autres du gaïacol, et il reste un résidu de charbon. Ce charbon est très poreux et très propre à être employé comme agent décolorant pour filtrer et purifier les liquides. Ce procédé ne me semble pas susceptible d'être appliqué, la matière première, la solution sirupeuse, revient à un prix trop élevé et les produits obtenus n'ont pas une valeur spéciale ; il en serait autrement si l'on trouvait une application avantageuse des mercaptans.

Le procédé protégé par le brevet D. R. P. 52491 pour retirer de l'acide oxalique des solutions résiduelles ne pourrait pas lutter avec celui de fusion sodo-potassique de la sciure de bois, quand bien même on obtiendrait un bon rendement. Dans les fabriques d'acide oxalique, c'est la cellulose du bois qui fournit ce composé en perdant de l'hydrogène. Dans les mêmes conditions, je n'ai pu obtenir d'acide oxalique du résidu sec des solutions sulfitiques.

On a préconisé beaucoup de méthodes (entre autres, le brevet D R. P. 72161) pour retirer une matière colorante de ces liquides ou pour les utiliser dans la teinture du cuir. On n'est pas loin de la vérité en supposant qu'ils contiennent un colorant. Les réactions même sont en faveur de cette manière de voir. La solution sulfitique donne, avec le chlorure ferrique, une coloration foncée intense et la poudre de cuir qu'on y place a augmenté de 28 $^0/_0$ de son poids après dessiccation. Mais on n'a, jusqu'ici, malgré les recherches coûteuses faites par les fabriques, pas pu trouver de cuir qui permette d'utiliser ces solutions.

On a employé de diverses manières les propriétés agglutinantes des liquides sulfitiques amenés à consistance sirupeuse. Çà et là on l'emploie telle quelle comme colle d'ébéniste, bien qu'elle soit beaucoup moins solide que la colle forte. De même on en a cherché des applications comme colle pour les relieurs etc. On l'utilise parfois pour agglomérer les briquettes. Plus important est l'emploi qu'on en fait, comme succédané de la colle de gélatine, dans l'industrie du pétrole.

Les brevets, D. R. P. 82498, 93944 et 93945 (Mitscherlich) se rapportent à la préparation de colle pour le papier par addition à la solution sulfitique de diverses substances (solution de corne dans la soude, résine, etc.). Ce produit se vend sous le nom de « Gerbleim » (colle colorée) dans le commerce. On l'emploie pour l'encollage des papiers de qualité inférieure, pour lesquels on ne se préoccupe pas beaucoup de la blancheur. Le papier obtenu est solide, il a l'avantage de contenir beaucoup moins de sulfate d'alumine que lorsqu'il est fabriqué à la colle de résine. D'après des analyses précises, ce produit contient passablement d'azote et passablement de soufre sous forme de combinaisons organiques, de la résine, de la soude et pas de chaux. Le gerbleim est donc un mélange de la solution sulfitique avec de la gélatine, de la résine et de la soude, qu'on travaille de façon à le rendre soluble et qu'on précipite en flocons par du sulfate d'alumine.

Une composition analogue, la « gelalignosine » (brevet anglais 1548 de 1883, Cross et Bevan), se prépare en mélangeant la solution sulfitique et de la gélatine.

D'après le brevet allemand 81643 (Ekmann), on peut obtenir, par précipitation au moyen de divers sels, un composé qu'on a appelé « dextrone » et qu'on recommande comme succédané de la dextrine. C'est une poudre jaune légèrement brunâtre, mélange de sulfate et de ligninsulfonate de magnésie. On n'a pu l'employer en teinture car il modifie les nuances, à cause de ses propriétés réductrices.

On a aussi tenté d'employer la solution sulfitique épaissie pour remplacer le zinc dans la réduction de l'indigo et le sucre de raisin dans la teinture, mais sans succès.

Le brevet D. R. P. 99682 expose une nouvelle application du ligninsulfonate de soude pur, application qui repose sur ses propriétés réductrices. Ce sel possède la propriété de réduire totalement en oxyde de chrome le bichromate de potasse additionné d'un peu d'acide sulfurique (2). C'est pour cette raison qu'on l'a employé, sous le nom de « lignorosine » pour remplacer les acides tartrique et lac-

(1) D. R. P. 40308, 69892, 71942, 78306, 81338.
(2) Seidel et Hanak. — *Loc. cit.*, et D. Farbezeitung, 1899.

tique dans le mordançage de la laine (1). Bien que cette application soit récente, elle a déjà rencontré un accueil favorable. Non seulement ce produit est très bon marché, non seulement il précipite quantitativement l'acide chromique de la solution, mais encore il fait déposer lentement et très également l'oxyde de chrome sur la laine. La réduction étant complète, la laine est soustraite à l'action de l'acide chromique et rendue plus belle.

Je crois avoir épuisé ce qu'il y a à dire, au point de vue théorique aussi bien qu'au point de vue pratique, sur les solutions sulfitiques résiduelles. Les recherches ultérieures à entreprendre devront tendre, d'une part, à étudier plus à fond les relations entre la lignine et l'acide ligninsulfonique, d'autre part à trouver le moyen d'utiliser les millions de quintaux de substance qu'on ne peut que déverser, inutiles, dans les fleuves.

Sur les solutions sulfitiques résiduelles de la préparation de la cellulose.

Par **M. H. Seidel**.

(*Zeitschrift für angewandte chemie*, 1900, p. 1307.)

Dans un récent travail (2) j'ai établi qne la composition de la lignine du bois est la suivante :

Carbone	64 %
Hydrogène	6 »
Oxygène	30 »

J'ai calculé ces données en me basant sur l'analyse de divers acides ligninesulfonique plus ou moins riches en soufre. Je déduisais la composition de la lignine en soustrayant de la composition des acides sulfoniques les groupes SO^2. Je puis aujourd'hui confirmer plus expréssement ce fait et montrer que toute lignine qu'on peut régénérer des solutions sulfitiques est bien ainsi constituée. Cette lignine doit se distinguer de celle du bois par un groupe OH au moins en plus.

J'admets que la solubilisation de la lignine du bois par l'acide sulfureux se fait suivant le mécanisme que voici :

$$\underset{\text{lignine}}{X - CH = CH - Y} + SO^3H^2 = \underset{\text{acide lignine sulfonique}}{X - CH^2 - CH.\,SO^3H - Y}$$

En chauffant, sous pression, il se fait la décomposition :

$$X - CH^2 - CH.\,SO^3H - Y = X - CH^2 - CH.\,OH - Y + SO^2$$

Soit dit en passant, c'est cette décomposition qui empêche d'évaporer sous pression, dans des chaudières, les solutions sulfitiques calcaires, tandis que cela peut se faire pour les solutions résiduelles de la fabrication du sulfate.

Autrement, on obtient la moitié du soufre lié à la matière organique sous forme de SO^2. On ne peut évaporer la solution alcaline car dans ce cas il se formerait du sulfite neutre de calcium, composé insoluble. Les solutions bisulfitiques calcaires ne peuvent être évaporées que sous pression normale ou même sous pression réduite, à une température de 100°-115°, si l'on veut que le ligninesulfonate ne se décompose pas.

La lignine se sépare lentement et en très faible quantité des solutions diluées d'acide ligninesulfonique abandonnées à la température ordinaire. Si l'on alcalinise faiblement les solutions sulfitiques et qu'on les laisse reposer quelques jours, on observe toujours une inversion de la réaction qui devient neutre ou même faiblement acide. On déduira facilement de ces faits les mesures de précaution à prendre pour l'évaporation de ces liquides.

Un mémoire de Klason (3) confirme mes idées sur la composition de la lignine. D'après cet auteur, la substance principale contenue dans les solutions sulfitiques répond à la formule $C^{18}H^{19}O^8SCa\ 1/2$. Cela correspond à la composition suivante de l'acide ligninesulfonique

C.	54,54 %
H.	5,55 »
O.	32,42 »
S.	8,08 »

Si l'on décompte l'oxygène et le soufre correspondant à SO^2, on obtient pour la lignine régénérée :

C.	65,06 %
H.	6,02 »
O.	28,91 »

Ces nombres concordent bien avec ceux déduits des analyses de l'acide ligninesulfonique faites par Lindsey et Tollens, Seidel et Seidel et Hanak.

---

(1) Cf. Raaz, D. Farbezeitung. — 1898 ; Seidel. — *Ibid.*, 1899 ; Alt. — *Ibid.*, 1899 ; Wunderlich. D. Farbewand. — 1899 ; Seidel et Hanak. — *Loc. cit.* ; Friedlander, R. Meyer's. — *Jahrbuch d. Chemie*, 1898.

(2) *Zeits. f. angew. ch.*, 1900, p.

(3) E. Kirchner. — *Das papier*. III. B et C, p. 138 et suiv.

On calcule donc, en moyenne, en faisant abstraction des valeurs très divergentes de Streeb, les chiffres suivants pour la composition de la lignine.

C.	64,54
H.	6,41
O.	29,66

En utilisant la chaleur de combustion de la lignine, ou plus exactement de la partie du bois exempte de cellulose, on trouve aussi que la composition de ce corps est plus conforme à celle que j'indique qu'à celle anciennement adoptée. Si l'on admet que le bois de sapin renferme 48 °/₀ de cellulose, la chaleur de combustion de la lignine est de 5 904 calories (celle de la cellulose est de 4 188 calories). D'après mes données, on calcule, par la formule de Dulong, une chaleur de combustion de 6 173 calories.

Je dois avouer que ce calcul, fait à partir de la chaleur de combustion du bois, n'est pas une preuve très forte ; en effet, la teneur en cellulose est assez variable et la formule de Dulong fournit des résultats souvent divergents de la réalité. Je tiens néanmoins à signaler qu'on peut tenter, de cette façon, d'éclaircir ce point.

Pour compléter la partie technique de mon dernier mémoire, j'ajouterai que l'on emploie depuis peu et avec de bons résultats dans la fabrique Wolfach, le procédé de Dorenfelt. Ce procédé consiste dans l'utilisation des solutions sulfitiques comme combustibles avec régénération concommitante du soufre.

Au point de vue théorique, ce procédé est très heureux. On peut s'attendre à ce que la question de l'élimination sans frais des solutions sulfitiques soit prochainement résolue par cette méthode, au moyen d'appareils perfectionnés.

Sur le développement de l'industrie du bois.

(*Zeitschrift für angewandte chemie*, 1er nov. 1900.)

La société scandinave de l'industrie du bois a fêté récemment la dixième année de son existence. A cette occasion, on a rassemblé une série de données intéressantes qui permettent de donner une image approximative de cette industrie. Remarquons, en ce qui concerne cette association, que 32 fabriques suédoises et 33 norvégiennes lui sont affiliées ; que, de 1891 à 1900, la valeur de la production suédoise a passé de 10 400 000 couronnes à 33 200 000 couronnes et celle de la fabrication norvégienne de 8 600 000 à 27 400 000, signe certain de grand progrès.

Au point de vue mécanique, l'industrie nord-américaine du bois, dont la production annuelle de matière sèche est de 500 000 tonnes, tient le premier rang, au dire de l'ingénieur suédois, Elof Biesert. L'Allemagne vient ensuite avec 250 000 tonnes. Malgré cette énorme fabrication, ces pays importent plus qu'ils n'exportent. On ne possède pas de donnée sur la production de l'Autriche-Hongrie, mais on peut admettre qu'elle est assez considérable, sans atteindre celle de l'Allemagne. En tous cas, son exportation est insignifiante. L'industrie du bois existe aussi en France, mais les 27 fabriques existantes sont importantes ; la matière première employée est surtout le tremble et le peuplier. L'Italie fabrique de la pâte de bois ; on trouve encore des fabriques en Danemarck, en Espagne, dans les Etats des Balkans et au Japon. La Russie possède 15 fabriques pour la préparation mécanique du bois et la valeur de leur production annuelle est supérieure à 1 000 000 de marks. La Finlande compte 24 fabriques préparant 65 000 tonnes dont 13 000 sont exportées. Il existe 63 fabriques en Norvège et 88 en Suède. La Norwège produit, par an, 180 000 tonnes et la Suède 144 000. La première en exporte 150 000, la seconde 74 000. Un nouveau producteur, qui sera un concurrent dangereux, est le Canada, dont la production augmente avec une rapidité incroyable et doit actuellement être de près de 180 000 tonnes par an. La plus grande partie sert, dans le pays même, à fabriquer du papier ou est exportée en Amérique, l'Angleterre en reçoit aussi une fraction importante.

Au point de vue de l'industrie chimique de la pâte de bois, nous extrayons d'une conférence de M. G. Schybbie, un norvégien, les renseignements suivants :

Le besoin, toujours croissant, de papier pour les journaux, nous a, depuis 30 ou 40 ans, forcé à chercher une autre matière première que les chiffons. On pensa au bois de sapin qui, d'après les expériences faites dans l'industrie mécanique du bois, devait être un produit excellent pour la fabrication du papier. On chercha un procédé pour en enlever la matière incrustante afin d'obtenir une matière propre à ce but. Les essais de certains laboratoires américains, effectués vers 1850, furent alors d'un grand secours. Ils prouvaient la possibilité de purifier chimiquement la fibre. Mais ce n'est que de 1860 à 1870 que les fabriques commencèrent à se créer et qu'on put considérer le problème comme résolu.

Le désincrustant employé était la soude, et le produit obtenu, la cellulose à la soude, possédait, à divers points de vue, des qualités excellentes pour la fabrication du papier. Pourtant sa couleur laissait beaucoup à désirer. Le produit prenait, au cours de réactions d'oxydation, une coloration brune ou grise qu'on ne pouvait faire disparaître qu'au prix d'un coûteux blanchiment. La cellulose à la soude n'était donc pas, telle quelle, susceptible de fournir du papier blanc, comme le papier des journaux. On s'efforça, dès lors, d'éviter toute oxydation durant la désincrustation, pour obtenir la fibre avec sa blancheur primitive. La méthode qui sortit de ces recherches fut celle qui fournit la cellulose au sulfite. Cette branche de l'industrie s'est aussi beaucoup développée dans la péninsule scandinave ; la Norvège possède actuellement 13 fabriques de sulfite. La Suède a produit, cette année, 163 000 tonnes de cellulose, dont 38 000 tonnes de sulfate, et la Norvège 95 000 tonnes dont 8 000 tonnes de sulfate.

SUCRE

Étude de la triple saturation au point de vue chimique

Par **M. Andrlik.**

(*Zeitschrift für Zuckerind. in Böhmen*, XXV, 195.)

Le procédé de la triple saturation de Karlik est, en somme, une précipitation fractionnée des matières non sucrées avec des alcalinites différentes. La partie la plus considérable de ce non-sucre est éliminée certainement à la première saturation, c'est-à-dire lorsqu'on réduit par carbonatation l'alcalinite à 0,08-0,1 % CaO. La seconde saturation effectuée, selon Karlik, jusqu'à une alcalinite de 0,05-0,06 % CaO produit, elle aussi, une épuration, car les écumes correspondantes contiennent 4-5 % de matières organiques, dans la matière sèche, et cela même lorsque la première saturation a été parfaitement conduite et que les jus de la saturation ont été filtrés mécaniquement.

Le jus de la carbonatation ayant été filtré une deuxième fois sur un filtre Danck, arrive tout à fait clair après la séparation des écumes ; le jus filtré est saturé jusqu'à 0,04-0,06 % d'alcalinité. Les écumes de deuxième carbonatation ont la composition suivante pour cent de matière sèche :

$CaCO^3$	87,05
$Mg(OH)^2$	6,40
Sucre	0,51
SiO^2	0,61
Matières organiques	5,43
	100,00

Cela prouve bien l'épuration organique causée par la deuxième saturation ; en outre, cela a permis de corriger les défauts de la première, en allant jusqu'à 0,05-0,06 % d'alcalinité en CaO.

La troisième saturation sert à précipiter la chaux en excès et on sait que, dans les conditions normales, l'élimination de la chaux peut être presque intégrale, mais les matières organiques précipitées en même temps sont en quantité insignifiante.

Bien que les résultats pratiques donnent la preuve des avantages de la méthode à trois saturations il n'existe pas encore d'études chimiques sur cette question et nous avons fait, à la station de Prague, des analyses sur les jus de diffusion, les écumes et les masses cuites correspondantes, pendant deux campagnes consécutives. Nous avons étudié 17 échantillons en 1898-1899 et 13 en 1899-1900.

Nous indiquons d'abord la composition moyenne des jus de diffusion et des masses cuites correspondantes, rapportée à 100 parties de sucre.

TABLEAU I

VARIATIONS DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES PENDANT L'ÉPURATION, AU MOYEN DE LA TRIPLE SATURATION CALCULÉ SUR 100 PARTIES DE SUCRE

Éléments	Jus diffusion 1898-1899	Masses cuites 1898-1899	Pertes	Pertes %	Jus diffusion 1899-1900	Masses cuites 1899-1900	Pertes	Pertes %
Cendres	3,07	1,92	1,15	37,4	2,96	1,79	1,17	39,5
K^2O	1,57	1,42	0,15	9,5	1,54	1,31	0,23	14,9
Na^2O	0,15	0,19	+ 0,04	+ 26,6	0,22	0,19	0,03	13,7
CaO	0,07	0,02	0,05	71,4	0,05	0,02	0,03	60,0
MgO	0,35	0,02	0,33	94,3	0,32	0,02	0,30	93,8
$Fe^2O^3 + Al^2O^3$	0,05	0,01	0,04	80,0	0,05	0,01	0,04	80,0
P^2O^5	0,48	0,01	0,47	97,8	0,48	0,02	0,46	97,8
SO^3	0,22	0,15	0,07	31,8	0,17	0,13	0,04	23,5
Cl	0,09	0,08	0,01	11,1	0,07	0,07	0,00	»
Azote total	0,888	0,487	0,401	45,2	0,715	0,415	0,300	41,5
» albuminoïde d'après Stulzer	0,294	0,039	0,255	86,7	0,234	0,058	0,176	75,2
Azote des albuminoïdes propeptone et peptone d'après Rümpler	»	0,054	»	»	0,149	0,032	0,117	78,5
Azote d'albuminoïdes et propeptones (Rümpler)	»	0,036	»	»	0,123	0,020	0,103	83,7
Azote des peptones (Rümpler)	»	0,018	»	»	0,026	0,011	0,015	57,6
» précipité par l'acide phosphotungstique	0,246	0,098	0,148	60,2	0,197	0,077	0,120	60,9
Azote ammoniacal (Baumann et Böhmer)	0,124	0,040	0,084	67,7	0,109	0,018	0,091	83,5
Azote de la betaïne (différence précédente)	0,122	0,058	0,064	44,2	0,088	0,59	0,029	32,9
Azote des acides amidés et autres formes	0,317	0,323	+ 0,006	+ 1,9	0,299	0,278	0,021	7,0
Acidité de l'extrait en centimètres cubes KOH	»	14,1	»	»	29,1	9,4	19,7	67,7
Acide volatil en centimètres cubes d'acide normal	»	3,9	»	»	2,06	3,03	+ 1,03	+ 50 %
Acide oxalique	0,68	traces	0,68	100	0,71	traces	0,71	100,0
Sucre réducteur en inverse	»	»	»	»	0,770	»	0,770	100,0

La quantité de matières minérales, qualifiées cendres dans le tableau I, peut atteindre 39,5 %, mais il faut observer que cette perte n'est pas réellement visible en considérant les cendres carbonatées, car la proportion de CO^2 dans les cendres du jus de diffusion est presque moitié moindre que dans celles des masses cuites. Ainsi on a trouvé comme cendres carbonatées respectivement 3,63 et 3,51 % dans les jus et 2,55 et 2,53 % dans les masses, soit une perte de 29,7 et 27,9 % seulement.

L'épuration minérale est surtout considérable pour la magnésie et l'acide phosphorique dont les pertes sont respectivement 94 % et 98 %, viennent ensuite l'alumine et le fer perdant 80 % et la silice 69-87 %. La silice forme seulement 3 à 4 % du poids des cendres du jus, et il n'en reste que des traces dans la masse cuite. La chaux décroît très sensiblement, mais il y en a fort peu déjà dans le jus.

Quant à l'acide sulfurique, la diminution est faible, 23 et 32 %. Lorsqu'on sulfite, il peut y avoir non seulement une très faible chute, mais même parfois un accroissement.

Il est à noter que la potasse et la soude ont toujours varié du jus à la masse, malgré la grande solubilité de leurs sels.

Ceci peut être expliqué, par le fait que les échantillons de masses cuites reçues par nous étant égouttés partiellement avaient perdu une partie de leurs cendres. Il suffirait également, pour expliquer la chute des alcalis, que les écumes contiennent seulement 0,2 à 0,3 % de ces alcalis ; or, nous ne les avons pas dosés dans les écumes, de sorte qu'il faudra de nouveaux essais pour trancher la question.

L'accroissement de soude en 1898-1899 est compréhensible puisqu'on avait dû traiter les jus par du carbonate de soude.

Pour les matières organiques, il est malheureusement impossible d'étudier aussi complètement les variations, parce que beaucoup de ces matières ne peuvent être dosées ni séparées. On obtient une vue meilleure en examinant la composition des écumes.

En moyenne, les écumes de première saturation ont donné, sur 14 échantillons, en 1899-1900, pour la matière sèche

CaO	46,18 %
$Ca(OH)^2$	1,17
$Mg(OH)^2$	4,17
$Fe^2O^3 + Al^2O^3$	0,54
Insoluble HCl	1,29
P^2O^5	1,44
SO^2	0,76
CO^2	31,43
Sucre	1,87
Matières organiques	10,95
Total	100,00 %

On n'a pu reconstituer les 10,95 % de matières organiques, et l'on a dosé seulement 5,88 % de la matière sèche, savoir :

Matières albuminoïdes (Az × 6,25)	2,13 %
Matière grasse	0,54
Résines	0,49
Acide oxalique	1,98
Acide tétrique	0,74
Total	5,88 %

En admettant que l'on tire 110 kilogrammes de jus par 100 kilogrammes de betteraves et 10 kilogrammes d'écumes de première saturation, enfin que le jus contienne, en moyennne, 12,66 % de sucre, on trouve que la première saturation a enlevé 3,85 matière organique pour cent de sucre.

D'autre part, les écumes de deuxième saturation contiennent encore 4,5 % de leur matière sèche ou organique. Si l'on admet 1, 2 de ces écumes pour le jus de diffusion à 12,66 sucre de 100 kilogrammes de racines, la deuxième saturation enlèverait encore pour cent de sucre, 0,4 matière organique, c'est-à-dire que l'épuration totale serait de 3,85 + 0,4 = 4,25 %, tandis que l'on n'a dosé directement que 2-1. En chiffres ronds, la deuxième carbonatation élimine 1/10 de la dose de matières organiques enlevés par la première. Il faut noter que parmi les matières organiques non dosées dans les écumes de première saturation figurent la matière colorante extraite par l'éther, les acides organiques insolubles dans l'éther, les composés pectiques, etc.

Nous allons maintenant examiner de plus près les divers composés organiques que l'analyse permet de suivre ; les matières azotées méritent une attention particulière.

Ces matières azotées peuvent se diviser en plusieurs groupes : albuminoïdes, bipeptones et peptones bétaïne et autres composés précipités par le phosphotungstate de soude, amides et acides amidés, sels ammoniacaux et nitrates.

Nous n'avons pas de méthode suffisamment précise pour différencier ces groupes et les résultats obtenus diffèrent suivant que l'on emploie la méthode de Stulzer ou celle de Rümpler ; cette dernière pour les jus de diffusion donne, pour l'ensemble de l'azote des albuminoïdes, p-peptones et peptones, en moyenne 63 % de celui fourni pour les albuminoïdes seuls par le procédé de Stulzer, en outre, on obtient une répartition différente de l'azote entre les diverses formes, suivant la méthode adoptée pour le dosage des albuminoïdes.

Dans la table suivante nous avons cherché à indiquer la répartition de l'azote des diverses formes pour cent de l'azote total et à montrer l'écart que présentent les méthodes de Stulzer et de Rümpler pour cette répartition pour les jus de diffusion des masses cuites.

Répartition de l'azote total sous diverses formes

	Jus de diffusion				Masses cuites			
	1898-1899		1899-1900		1898-1899		1899-1900	
	Stulzer	Rumpler	Stulzer	Rumpler	Stulzer	Rumpler	Stulzer	Rumpler
Azote albuminoïde	33,1	20,8	32,7	20,9	8,0	11,1	14,0	7,7
Azote betaïne et Matières précipitées par acide phosphotungstique	13,7		12,3		14,2		14,2	
Azote ammoniacal	13,9		15,2		8,2		4,3	
Azote nitrique	1,9		1,9		2,0		2,0	
Autres formes non déterminées et acides amidées . .	37,4	49,7	37,9	49,7	67,6	64,5	65,5	71,8

On voit donc qu'avec la méthode Rümpler l'azote albuminoïde représente 1/5 et avec celle de Stulzer 1/3 de l'azote total, pour le jus de diffusion, et l'azote amide varie en sens inverse puisqu'il dépend du dosage des albuminoïdes.

Nous avons cherché à déterminer laquelle des deux méthodes était exacte, en considérant les écumes de défécation.

Dans les écumes de première saturation il y a 0,34 % d'azote sous forme albuminoïde.

Le jus de diffusion contient 0,030 % albuminoïdes d'après Stulzer et 0,0195 % suivant Rümpler, en comptant, dans ce dernier cas, les propeptones et les peptones avec les albuminoïdes. Si nous admettons qu'on tire en jus de diffusion 110 % de la betterave et que la matière sèche de l'écume soit 50 %, et que l'on ait 10 % d'écumes de la racine, la quantité d'azote albuminoïde précipitée dont les écumes représente 0,0154 % du jus de diffusion.

Ici le nombre trouvé par la méthode Stulzer pour les albuminoïdes du jus est réel, la saturation aurait enlevé 51 % des albuminoïdes et l'on devrait en retrouver 49 % dans la masse cuite, c'est-à-dire que celle-ci contiendrait pour cent de sucre 0,115 albuminoïdes suivant Stulzer ; or, on en trouve directement 0,058 %. Il est donc vraisemblable que la méthode Stulzer fournit, pour les albuminoïdes, des chiffres trop élevés.

Le même calcul effectué d'après les nombres du procédé de Rümpler indique que la première saturation enlève 78,9 % de l'azote ; or, le dosage direct des albuminoïdes, propeptones et peptones, donne 78,5 % comme élimination. Nous devons donc donner la préférence à la méthode de Rümpler.

L'azote total a diminué de 45,2 et 41,5 % de sa valeur primitive en arrivant à la masse cuite ; on peut se demander sous quelles formes a porté cette décroissance. Or, la matière sèche des écumes a retenu 0,34 % d'azote, soit 17,2 % de l'azote total du jus ; la différence vers 24,3 % de l'azote a donc disparu, probablement sous forme d'ammoniaque. L'analyse directe indique que l'azote ammoniacal représente 15,2 % de l'azote total du jus et que 83,5 % de cet azote ammoniacal s'évanouissent, c'est-à-dire que jusqu'aux masses cuites l'azote ammoniacal perdu représente 12,7 % de l'azote total du jus. Si l'on retrânche de 41,5, perte totale, la somme 17,2-12,7 ainsi retrouvée, il reste une lacune de 11,6 %, elle équivaut sans doute à l'ammoniaque dégagée pendant la défécation et provenant d'une action secondaire de la chaux sur d'autres composés azotés qu'on n'a pas pu déterminer. Une partie peut être empruntée aux corps précipités par l'acide phosphotungstique, car ces corps indiquent une perte de 4 % environ de l'azote total, mais il reste 7,6 % de cet azote total, qu'on peut attribuer seulement d'une manière hypothétique aux corps amidés, car il a été impossible de doser directement ceux-ci par la méthode de Schulze.

Ces substances amidées, dosées par différence, ont présenté une variation insensible, un accroissement léger, de l'ordre des erreurs d'expérience en 1898-1899 et une diminution de 7 % en 1899-1900. On peut donc considérer qu'ils subissent des variations insignifiantes dans le travail et qu'ils forment la plus grande partie du non-sucre dans trois masses cuites. Ces substances représentent donc la masse cuite 65-72 % de l'azote total.

S'il était possible d'éliminer les acides amidés des jus, d'une façon économique, on aurait un jus très pur et on pourrait extraire presque la totalité du sucre.

Nous pouvons suivre seulement, comme matière organique, les acides solubles dans l'éther et les partager en deux groupes, ceux qui sont volatils et ceux qui ne sont pas entraînés par la vapeur d'eau.

L'acidité soluble dans l'éther a diminué de 68 % environ du jus aux masses cuites ; dans ce groupe figure l'acide oxalique presque entièrement éliminé par les écumes, mais cet acide déduit, on voit que les autres solubles, éthers, subissent une perte de 48,8 %, c'est-à-dire sont fortement épurés par les saturations.

Les acides volatils augmentent de 55 %, ce que l'on peut attribuer à la décomposition des sucres réducteurs par les alcalis du jus à l'ébullition ; en effet, on ne trouve dans la masse cuite que des traces de sucre réducteur.

Comme conclusions :

1° Dans le procédé Karlik à trois saturations on élimine 1,07-1,17 pour cent de sucre de matière minérale et 4,25 de non-sucre organique, soit en tout 5,42 de non-sucre. L'épuration la plus grande est donnée par la première saturation ;

2° L'épuration de la deuxième saturation représente 1/10 de l'épuration totale ;

3° La troisième saturation a pour but la précipitation de la chaux restante, l'épuration organique est insignifiante, il y a seulement un peu de matière colorante entraînée par le carbonate de chaux. Celui-

ci provient, partie du saccharate de chaux, partie de réactions secondaires entre les sels de chaux et les carbonates alcalins ou le carbonate d'ammoniaque ;

4° Des éléments minéraux, la magnésie et l'acide phosphorique sont les plus fortement épurés, 94 et 98 % respectivement. La perte atteint 80 % pour l'alumine et l'oxyde de fer, 60 à 87 % pour la silice, 65-68 % pour la chaux, et 22-30 % pour l'acide sulfurique.

La décroissance des alcalis 9-15 % n'est pas encore suffisamment expliquée.

5° Dans les matières organiques, la graisse, la résine, la matière colorante, l'acide oxalique et les sucres réducteurs sont presque entièrement éliminés ;

6° L'azote total perd 41,5 à 45 %, 17,2 % sont enlevés à l'état d'albuminoïdes, le reste se dégage sous forme d'ammoniaque ;

7° Environ une moitié de cette ammoniaque provient d'une action secondaire de la chaux sur d'autres matières azotées du jus de l'ébullition.

8° Les acides amidés subissent une très faible variation et constituent la partie principale du non-sucre des masses cuites ;

9° Les acides solubles dans l'éther et autres que l'acide oxalique perdent 49 % et se retrouvent dans les écumes ;

10° Les acides volatils augmentent d'environ 55 % par suite de la décomposition des sucres réducteurs par la chaux et la chaleur.

Les mélasses et résidus analogues de sucrerie

Par **MM. Andrlik, K. Urban** et **V. Stanck.**

(*Zeitschrift für Zuck. Ind. in Böhmen*, XXV, p. 247.)

Le non-sucre qui existe dans les égouts empêche la cristallisation du sucre restant et l'on obtient comme dernier résidu des solutions sucrées incristallisables, ou mélasses. Herzfeld a donné des mélasses une définition théorique, acceptée au IIIe Congrès international de chimie ; la mélasse serait une solution de sucre dans le non-sucre, qui est incapable de laisser cristalliser du sucre, même par cuisson dans les conditions les plus favorables.

Le fabricant de sucre n'obtient pas une mélasse strictement conforme à cette définition, d'abord parce qu'il n'est pas démontré qu'une cristallisation de sucre soit impossible après un temps suffisant et ensuite parce qu'au point de vue économique il peut être avantageux de ne pas extraire des mélasses tout le sucre qui pourrait cristalliser.

Nous avons étudié 24 échantillons de mélasses, savoir, 9 mélasses de sucrerie, 2 masses cuites d'osmose, 4 mélasses osmosées, 4 eaux d'osmose concentrées, de la campagne 1898-1899, enfin on a examiné 2 sirops mousseux, 1 mélasse et 1 une lessive de sucraterie à la strontiane.

Les dosages suivants ont été effectués :

Matière sèche réelle. — En séchant 3 à 5 grammes additionnés de 5 à 10 centimètres cubes d'alcool méthylique à 103° jusqu'à poids constant, l'opération est fort longue, jusqu'à 24 heures.

Saccharose et raffinose. — Par polarisation avant et après inversion, celle-ci a eu lieu sur la solution non clarifiée et on a ensuite décoloré au noir ; en somme, on a suivi la méthode d'Herzfeld.

Sucre réducteur. — Méthode d'Herzfeld et aussi méthode de Peska. Dans celle-ci on titre 10 centimètres cubes de liqueur cuprique par la solution exempte de plomb et on combine 2,5 % de sucre pour 100 centimètres cubes d'après le polarimètre.

Par la méthode d'Herzfeld, tous les échantillons, sauf deux, sont trouvés exempts de sucre réducteur. Le procédé Peska indique, au contraire, une certaine dose de sucre réducteur que l'on considère provisoirement comme de l'inverti.

Alcalinité. — Déterminée au tournesol dans le cylindre de Neumann, muni d'une bande longitudinale blanche.

Cendres carbonatées. — On charbonne environ 3 grammes matière et on épuise à l'eau chaude. Le liquide filtré est ajouté au résidu insoluble après combustion du charbon, puis le tout chauffé au rouge faible jusqu'à poids constant.

Pour étudier les composants des cendres avec plus de soin, on a opéré une fois comme précédemment, mais avec 100 grammes.

Azote total. — Attaque de 5 grammes environ avec du mercure d'après le procédé Foldbauer, l'opération est longue et exige 50 centimètres cubes acide sulfurique environ.

Albuminoïdes. — On les a déterminés par les deux méthodes de Stulzer et de Rümpler.

Pour le procédé Stulzer, 50 grammes de mélasse sont dissous dans 250 centimètres cubes eau, acidulés par 2 centimètres cubes acide acétique glacial, puis portés à l'ébullition. Après refroidissement on ajoute 100 centimètres cubes d'une bouillie de $Cu(OH)^2$ à environ 4 %. Au bout de 3 heures, on complète à 500 et on filtre sur filtre sec. Le liquide filtré est utilisé pour la détermination des autres formes de l'azote ; quant au filtre, il est lavé, séché, puis employé au dosage de l'azote par le procédé Kjeldahl.

Le procédé Rümpler permet une différenciation en albuminoïde proprement dit, albumoses ou propeptones et peptones. Nous avons fait seulement la séparation des peptones d'avec les albuminoïdes et les albumoses, ces deux derniers groupes dosés ensemble.

On dissout 5 grammes de matière (mélasse, eau d'osmose, sirop) avec 25 centimètres cubes d'eau et 2,5 gr. acide acétique puis on précipite par 150 centimètres cubes alcool à 90 % et 50 centimètres cubes éther. Après 24 heures, on filtre et on traite le précipité par l'alcool à 80 %. Ce précipité sert au dosage de l'azote sous les trois formes réunies. Le précipité obtenu de la même façon dans un deuxième

essai est traité par une solution saturée de sulfate de zinc qui dissout les peptones mais non les albumoses ni les albuminoïdes. Le précipité lavé à l'alcool est séché à douce chaleur, puis lavé directement sur le filtre par une solution de sulfate de zinc saturée jusqu'à ce que le liquide coule incolore. Il vaut mieux faire la précipitation des azotés directement dans le ballon pouvant servir à l'attaque suivant Kjeldahl ; on évite ainsi les difficultés que l'on rencontrerait pour détacher des parois les matières azotées.

Le premier dosage donne l'azote des albuminoïdes, albumoses et peptones, le second, l'azote des albuminoïdes et des albumoses. La différence répond à l'azote des peptones.

Bétaïne et corps précipités par l'acide phosphotungstique et azote ammoniacal. — Sur un premier échantillon on dose l'azote ammoniacal, sur le second, on détermine tout l'azote précipité par l'acide phosphotungstique, la différence entre les deux dosages répond à l'azote de la bétaïne.

Par exemple, 50 centimètres cubes du liquide d'où l'on a séparé la combinaison cuprique des albuminoïdes répondant à 5 grammes de mélasse sont mélangés à 50 centimètres cubes acide sulfurique dilué (1/1) et 50 centimètres cubes d'une solution de phosphotungstate de soude. Celle-ci est obtenue avec 120 grammes phosphate acide de sodium et 200 grammes tungstate de soude, dissous de façon à faire 1 litre.

Le liquide précipité par l'acide phosphotungstique est abandonné au repos 48 heures, sous une cloche de verre, filtré, et le précipité lavé avec 50 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué (1/2). L'un des précipités est traité suivant Kjeldahl, et donne tout l'azote précipité par l'acide phosphotungstique : le second est distillé avec de l'hydrate de magnésie et fournit l'azote ammoniacal.

Il faut employer pour la précipitation le ballon même où se fera l'attaque par la méthode de Kjeldahl.

Azote nitrique. — D'où par la méthode Schulze-Tiemann, soit 5 à 10 grammes matières. On peut aussi épuiser par l'éther, extraire ainsi l'acide nitrique et faire le dosage seulement sur le produit de l'extraction ; les deux méthodes concordent.

Azote amidé. — Les dosages par la méthode de Schulze ont été faits sans donner de résultats positifs.

L'azote des acides amidés et des autres formes de l'azote a été calculé par différence entre l'azote total et celui des formes dosées à part.

Dans les lessives résiduelles de sucraterie par la strontiane, on a essayé de doser l'azote des acides amidés à l'aide du procédé de Böhmer : comme il y a peu de sucre, l'acide azoteux agit plus régulièrement et la concordance entre le dosage direct et le dosage par différence est assez satisfaisante.

Les acides solubles dans l'éther ont été déterminés partie en poids, partie par l'acidité qui leur correspond.

L'extraction à l'éther est faite dans un appareil extracteur avec 10 grammes matière, 50 centimètres cubes eau et 10 centimètres cubes HCl ; au bout de 24 heures, on ajoute 50 centimètres cubes à l'éther et on évapore celui-ci à douce température.

Pour le dosage par pesée la solution aqueuse des acides est neutralisée exactement par la baryte d'un titre connu, et diluée, à un volume également connu. Une partie est évaporée et séchée à 105-110° ; du poids total, on retranche la baryte ajoutée, le chlore que l'on dose, et l'acide nitrique dosé préalablement ; le reste représente les acides, en tenant compte que l'hydrogène a été remplacé par du baryum.

On distingue parmi les acides solubles dans l'éther ceux qui sont entraînés par la vapeur d'eau.

Considérations sur la composition des mélasses et des eaux d'osmose

L'utilisation des sels contenus dans les mélasses a été indiquée par Payen en 1852 ; il conseillait de brûler les mélasses concentrées et d'extraire les sels de potasse par cristallisation de solutions.

Ducastel a donné les premières analyses de cendres et de salins de mélasse ; d'après lui, en 1856, certaines distilleries séparaient déjà par cristallisation fractionnée le chlorure, le sulfate et le carbonate de potassium.

L'auteur donne ensuite une série d'analyses des cendres de mélasses et d'eaux d'osmoses ; c'est une revue historique, où l'on cite en passant l'influence de la composition de l'eau employée à la sucrerie sur la composition des mélasses (Hinz, *D. zuck Ind.*, 1893, p. 531).

Nous avons analysé, au point de vue minéral, un certain nombre de mélasses, eau d'osmose, etc., dont les résultats sont consignés au tableau n° I.

Les échantillons de 1 à 9 répondent à des mélasses non osmosées de sucrerie. La teneur en K^2O varie de 50,36 à 56,98 %, celle de Na^2O de 5,85 à 10,74 %. Pendant la campagne d'où provenaient les mélasses, on avait ajouté du carbonate de soude à la diffusion, d'où l'élévation du taux de soude. Les cendres de ces mélasses contiennent peu de chaux 0,39 à 1,92 % CaO, peu de magnésie, 0,21 à 0,39 % MgO. Un seul échantillon n° 4 donne 1,67 % MgO, à cause de la nature magnésienne du calcaire employé à la saturation, Cl de 3,27 à 3,86, et P^2O^5 de 0,13 à 0,90 %.

Les dosages ont été faits aussi sur les masses cuites de la même année (article suivant).

Les cendres des mélasses diffèrent de celles des masses cuites de la même campagne par le taux d'acide sulfurique, celui-ci étant plus abondant dans les masses cuites. Il paraît probable en effet que, par concentration, une partie des sulfates cristallise et se trouve retenue dans les masses cuites.

Dans les conditions normales, la composition de la mélasse d'une même usine, pour une même campagne, est sensiblement constante, comme le montrent les échantillons 1, 2, 3, d'une part, 4 et 5 d'autre part. Le n° 6 avait une diminution de K^2O et une élévation de Na^2O à cause de l'emploi de Na^2CO^3 à la diffusion.

Les mélasses de 1898-1899 contiennent surtout les carbonates de K et de Na, les sulfates et chlorure étant en proportion secondaire. Belohonhek et Hrabé ont déjà montré que les mélasses de Moravie contenait plus de carbonates alcalins que celles de Hongrie.

TABLEAU I

Campagne 1898–1899

Cendres de mélasse, sirops d'osmose, mélasses osmosées, eaux d'osmose, résidus de sucraterie de sirops mousseux

Nos	Nature	K^2O	Na^2O	CaO	MgO	$\left.\begin{matrix}Fe^2\\Al^2\end{matrix}\right\} O^3$	SiO^2	P^2O^5	SO^3	Cl	CO^2	Corrections de O pour Cl
1	Mélasse début campagne . .	56,75	7,56	1,29	0,32	0,23	0,21	0,13	1,61	3,45	28,41	99,96
2	» milieu » . .	56,75	7,60	1,92	0,34	0,19	0,20	0,26	1,81	3,68	29,20	101,95
3	» fin » . .	56,98	7,38	1,79	0,39	0,09	0,20	0,34	1,51	3,62	28,71	101,01
4	» début » . .	53,88	8,08	1,14	1,67	0,41	0,18	0,34	4,52	3,86	27,61	101,7
5	» milieu » . .	53,64	8,30	1,62	0,21	0,84	0,14	0,57	2,78	3,63	28,58	100,31
6	» fin » . .	50,36	10,74	1,46	0,29	0,29	0,24	0,55	2,38	3,84	30,06	100,21
7	Mélasse osmosée	55,66	6,00	0,39	0,27	0,42	0,29	0,59	5,62	1,59	30,81	101,05
8	Mélasse.	54,49	5,85	4,75	0,38	0,22	0,12	0,34	1,22	3,48	30,12	100,49
9	Mélasse non osmosée. . . .	55,27	9,73	0,81	0,45	0,13	0,53	0,90	1,43	3,27	27,34	99,86
10	Masse cuite de I osmose. . .	52,65	10,54	0,84	0,47	0,28	0,82	0,77	3,94	1,57	28,32	100,20
11	Eaux de I osmose	55,84	8,61	1.10	0,29	0,06	0,18	0,26	0.91	5,88	28,40	101,53
12	Mélasse non osmosée	56,04	8,51	0,90	0,22	0,16	0,16	0,23	2,68	4,82	27,05	100,77
13	Masse cuite de I osmose. . .	56,46	7,65	0,85	0,32	0,23	0,27	0,25	3,01	3,07	27,52	99,63
14	Eau de I osmose	56,95	6,21	0,47	0,22	0,16	0,08	0,25	1,11	9,43	25,49	100,48
15	Mélasse osmosée	54,77	9,61	1,95	0,30	0,26	0,15	0,25	3,08	2,77	27,51	100,75
16	Masse cuité de II osmose . .	53,47	9,44	2,27	0,39	0,22	0,19	0,21	2,38	1,35	30,96	100,88
17	Eau II osmose	57,11	7,58	0,47	0,23	0,12	0,10	0,15	0,28	5,53	27,83	99,40
18	Mélasse II osmose	53,47	9.44	2,27	0,39	0,22	0,19	0,21	2,38	1,35	30,96	100,88
19	» »	55,22	7,60	2,16	0,85	0,21	0,18	0,52	1,79	0,67	30,98	100,18
20	Eau II osmose	59,31	6,01	0,40	0,27	0,22	0,19	0,39	1,12	2,49	30,78	101,18
21	Mélasse sucraterie	45,62	7,87	7,62	2,21	0,38	1,82	0,16	1,82	4.88	28.51	100,89
22	Lessive résidu de sucraterie .	51,79	8,04	0,12	0,16	0,05	0,35	0,35	0,63	2,98	29,38	100,96
23	Sirop mousseux III	50,05	7,67	4,19	0,56	0,16	0,29	0,22	2,63	8,66	27,47	101,90
24	» » II.	55,59	7,89	0,0	0,36	0,09	0,16	0,45	3,78	4,37	27,13	100,02

Les cendres des eaux d'osmose renferment plus de K^2O, plus de chlore que celle des mélasses. Le rapport K^2O à Na^2O est de 6,6 à 1 pour les mélasses, et de 9,1 à 1 pour les eaux de I osmose.

Les eaux de II osmose contiennent moins de K^2O, les masses cuites d'osmose et les mélasses osmosées sont très pauvres en chlore. Quoique la composition des cendres soit très peu différente pour les mélasses et les eaux d'osmose, la proportion de cendres est loin d'être la même pour les deux produits. Pour la matière sèche, les cendres carbonatés sont en effet de 10,98 à 13,17 % pour les mélasses non osmosées, de 21,69 à 21,95 pour les eaux de I osmose, et de 15,16 à 20,46 % pour les eaux de II osmose. Quant aux mélasses osmosées, elles donnent de 9,56 à 11,05 %.

Les cendres de mélasses de sucraterie et de lessives résiduelles du même procédé sont plus pauvres en potasse ; mais on a trouvé passablement de strontiane, ce qui prouve un travail anormal.

Proportion des Cendres pures aux éléments organiques des mélasses. — La proportion des cendres pures au non-sucre organique total était de 1/3,34 à 1/4,06 pour les mélasses, de 1/5,22 pour les mélasses osmosées, 1/2,97 pour eaux d'osmose. Cela concorde avec l'expérience pratique, savoir que dans l'osmose il entre plus de sels que de matière organique.

Le rapport des cendres pures au saccharose est dans les mélasses entre 1/6,5 et 1/7,7 ; et le rapport des cendres pures à l'azote total entre 3,2 et 3,8 pour les mélasses.

Considération sur le non-sucre organique. — On compte ordinairement le non sucre organique par différence, en retranchant de 100, la somme des cendres carbonatés, du sucre et de l'eau. Le non-sucre est ainsi diminué de l'acide carbonique trouvé dans les cendres, mais n'existant pas réellement dans ce produit, il en est de même quand on fait les cendres sulfuriques. Aussi avons-nous calculé le non-sucre, en défalquant des cendres l'acide carbonique qu'elles contiennent.

On ne connait pas encore bien précisément les éléments du non sucre organique des mélasses. On ne peut que doser certains éléments. Les résultats de nos recherches sur le non sucre des mélasses sont consignés dans les tableaux 2 et 3 ; dans le premier n° 2, ils sont rapportés à 100 grammes de matière primitive, et dans le second n° 3 à 100 grammes de matière sèche réelle.

Détermination du sucre inverti. — La méthode par passe de Herzfeld indique les conventions permettant d'obtenir des résultats concordants pour tous les produits solides de sucrerie, mais pour les mélasses, elle ne donne pas de chiffres exacts ; en effet, l'oxydule de cuivre se dissout en présence de matières azotées, que l'on rencontre en grande quantité dans les mélasses et eaux d'osmose. Il peut donc arriver qu'une partie plus ou moins grande de l'oxydule réduit, disparaisse. Les méthodes reposant sur le dosage de l'oxydule réduit ne peuvent donc convenir, et il en est de même de la méthode de Pellet (*Bull. Ass. chim.*, 1899-1900, p. 699). Le seul procédé échappant à cette cause d'erreur est celui de Pavy, perfectionné par Paska, qui va jusqu'à la réduction complète d'un volume déterminé de Fehling. On procède de la façon suivante :

On détermine le volume de solution de mélasse, contenant 2,5 gr. % centimètres cubes de sucre au polarimètre, déféquée et débarrassée de plomb, qui amène à la teinte jaune 10 centimètres cubes d'une solution de cuivre ammoniacal ; on emploie la courbe *t* donnée dans le journal (*Zuck ind. in Böhmen*, 1896-7, 573). On a constaté par cette méthode que tous les échantillons de mélasses et d'eaux d'osmose examinés contenaient du sucre réducteur de 0,13 à 0,24 % en sucre inverti. Le sucre sirop n° 24 était

exempt de ces matières. La méthode d'Herzfeld indique au contraire ou l'absence de sucre réducteur, ou une quantité beaucoup moindre. Ainsi le sirop 23 donne 0,49 % d'après Herzfeld, il fournit 0,74 % d'après Peska.

Détermination du Raffinose. — On emploie la polarisation et la méthode à l'acide mucique. Nous avons employé la méthode de Herzfeld, mais il faut remarquer qu'elle est donnée par les valeurs exactes du raffinose ni du saccharose, pour les mélasses contenant une quantité notable de matière active accumulée. Le procédé de Creydt ne convient pas mieux dans ce cas, car il existe des combinaisons contenant le groupe galactone.

On peut se rendre compte du degré de précision de la détermination du raffinose et du saccharose par les considérations suivantes. Dans les mélasses, la différence entre les valeurs du saccharose réduit de la polarisation directe et de la méthode Clerget, atteint 0,5 à 1,5, soit 1 à 3 % de la polarisation directe. Pour les jus sucrés extraits de ces mélasses par sucraterie, cette différence arrive entre 3 et 6, ce qui fait penser que les mélasses contenaient une matière dextrogyre qui marquait ou annulait la rotation du raffinose. En effet, en faisant fermenter des mélasses de couleur du raffinose (le journal, 1899-9-1), nous avons trouvé que le résidu de la fermentation complète déviait à gauche. La valeur du raffinose trouvée dans les mélasses doit donc être trop faible. Aussi avons-nous rencontré beaucoup de mélasses paraissant exempte de raffinose et la méthode Clerget indique plus de saccharose que n'en aurait donné la polarisation directe.

Détermination des composés azotés. — Dans le non-sucre des mélasses, les matières azotées tiennent une place importante. On y trouve peu d'albuminoïdes, d'ammoniaque et de nitrates, et au contraire de fortes doses de bétaïne et surtout d'acides amidés.

Une revue historique indique ici les principales matières azotées trouvées dans les mélasses, et les noms des chimistes qui les ont isolées. Ce sont, l'asparagine, l'acide aspartique, l'acide glutamique, la bétaïne, puis une série de corps découverts par E V Lippmann, dans les mélasses, et eaux de sucraterie, xanthine, guanine, hypoxanthine, adenine, carnine, arginine, guanidine, allaloïne, vernine, vicine.

Teneur en azote de nos mélasses et eaux d'osmose. — La quantité d'azote total de nos mélasses non osmosées est en moyenne de 2,36 % de la matière sèche, les mélasses de I osmose donnent 2,53 %, les eaux de I osmose, 3,13 %, celles de II osmose, 3,26 %. Au contraire, les mélasses résidus de sucraterie sont très pauvres en azote, 0,68 % de la matière sèche ; tandis que les lessives résidus tiennent jusqu'à 4,96 % d'azote.

L'azote albuminoïde. — Il est à très petite dose. Nous avons employé les deux méthodes décrites plus haut de Stulzer et de Rümpler qui fournissent des résultats différents, très faibles pour la seconde, mais sans que nous puissions indiquer quels sont les chiffres exacts.

Sur la manière dont se comportent les albuminoïdes à l'osmose, on trouve par les deux méthodes :

	Azote Stulzer	Rümpler	
		Azote albuminoïde Albumose, Peptone	Azote peptone
Mélasse non osmosée	0,18	0,12	0,05
Mélasse après I Osmose	0,22	0,11	0,06
» II Osmose	0,25	0,14	0,03
Eaux de I Osmose	0,15	0,10	0,04
» II Osmose	0,15	0,13	0,08

Il résulte de là qu'une partie au moins des albuminoïdes est passée dans les eaux d'osmose.

Le dosage des albuminoïdes dans les lessives résidus de sucraterie à la strontiane donne des chiffres beaucoup plus forts par la méthode Stulzer

Azote albuminoïde Stulzer	Azote albuminoïde, albumose et peptone Rümpler	Azote peptone Rümpler
0,21	0,25	0,17

de sorte qu'en réalité la méthode Rümpler donne 0,08 d'albuminoïdes et d'albumoses. On trouve cuivre 0,21 par le procédé Stutzer.

Il faut remarquer d'ailleurs que, pour les lessives, la méthode de Rümpler a dû être un peu modifiée, il faut précipiter deux fois par l'alcool et l'éther, car le premier traitement donne une masse sirupeuse qu'il est impossible de laver avec l'alcool à 80 %. On doit redissoudre dans 25 centimètres cubes eau, puis précipiter de nouveau par l'alcool et l'éther.

Matières précipitées par l'acide phosphotungstique. — Elles comprennent l'azote ammoniacal, la bétaïne, la choline et les bases organiques. Nous appellerons pour simplifier, azote de la bétaïne le résultat de ce dosage, défalcation faite de l'azote ammoniacal.

On a trouvé pour azote de la bétaïne dans les mélasses de 0,51 à 0,88 %, le chiffre moyen étant 0,69 %, dans l'échantillon 22 (lessive résidu de sucraterie), on a trouvé jusqu'à 1,9 % de cet azote de la bétaïne, soit 38 % de l'azote total.

I. — Osmose

	Azote de la bétaïne 1	2
Mélasse non osmosée	0,51	0,51
Masse cuite d'osmose	0,40	0,31
Eau d'osmose	0,74	0,72
Mélasse osmosée	0,50	non dosée

Une grande partie de l'azote de la bétaïne passe dans l'eau d'osmose ; la masse cuite en renferme moins, mais la mélasse osmose remonte presque au taux primitif.

II. — Osmose

	Azote de la bétaïne	
	1	2
Masse cuite de I Osmose	0,58	non dosée
Eau de 2e Osmose	0,61	1,38
Mélasse de II Osmose	0,74	1,17

Ici encore l'eau de II osmose contient beaucoup d'azote de la bétaïne, mais il en reste une forte partie dans la mélasse.

Azote des acides amidés et des autres formes non déterminées. — On le dose par différence entre l'azote total et l'azote albuminoïde donné par la méthode Stutzer, il varie entre 1,15 et 1,63 %, soit en moyenne 1,38 % ; c'est donc la plus grande partie de l'azote des mélasses.

La manière dont l'osmose influe sur cette forme d'azote est indiquée pour les dosages en dessous.

I. — Osmose

	Azote des acides amidés	
	1	2
Mélasse	1,46	1,30
Masse cuite	1,24	1,23
Eau d'osmose	2,49	1,80

II. — Osmose

	Azote des acides amidés	
	1	2
Mélasse après I Osmose	1,16	»
Masse cuite de II Osmose	0,83	»
Eau de 2e Osmose	2,23	1,90
Mélasse de 2e Osmose	1,44	1,18

Une partie de l'azote amidé est passée dans l'eau d'osmose, à peu près en même proportion à la seconde qu'à la première opération, mais la mélasse de II osmose en contient à peu près la même quantité que la mélasse primitive.

Matières azotées rapportées à 100 d'azote total. — Pour obtenir une comparaison plus claire, nous donnons ci-dessous la répartition des diverses formes d'azote en % de l'azote total :

	Albuminoïdes et albumoses	Peptones	Azote ammoniacal	Azote nitrique	Azote de la betaïne et des acides amidés
Masses cuites 1er jet	7,4	3,5	8,2	2,0	78,9
Mélasses non osmosé	3,0	1,9	3,2	1,9	90,0
Eau de 1re osmose	2,9	2,0	2,7	1,1	91,3
» de 2e osmose	1,4	2,5	1,8	1,1	93,2
Lessives. résidus de vucralerie.	1,7	3,3	3,4	2,2	89,4

Dans l'azote indiqué dans la deuxième colonne il y a environ 1/3 de bélaine, 2/3 d'acides amidés.

Acides organiques solubles dans l'éther. — Lippmann a trouvé dans le jus de betteraves toute une série d'acides organiques solubles dans l'éther. De même l'épuisement des masses cuites ou des mélasses à l'éther donne un liquide acide. Leur quantité pour les mélasses de sucrerie équivaut à des chiffres compris sur 58,1 et 82,3 cc. de potasse normale, soit en moyenne 68,8 cc., environ 1/5 est de l'acidité volatile.

On n'a pas fait l'isolement des divers acides obtenus par l'éther, et on a seulement remarqué qu'il y avait très peu d'acide oxalique, moins de 0,01 %.

Parmi les acides volatils, il semble que l'on ait surtout les premiers termes des acides gras : par exemple, le sel de baryte des acides volatils de l'échantillon 23 (tableau I) donne 33,8 % Ba, tandis que l'acétate de baryum exigerait 53,7 %.

Dans le tableau ci-dessous, on a représenté, au point de vue des acides, l'influence de l'osmose ; l'acidité est exprimée en centimètres cubes de potasse normale.

I. — Osmose

	Acidité totale	Acidité volatile
Mélasse I.	64,1	14,1
Masses cuite d'osmose	40,6	9,6
Eau de 1er osmose	138,2	42,6
Mélasse II	13,7	15,1
Masse cuite d'osmose	52,9	7,4
Eau d'osmose	153,1	31,6

Une grande partie des acides solubles dans l'éther dialyse donc et passe dans l'eau d'osmose.

II. — Osmose

	Acide totale	Acide volatile
Mélasses osmosée	66,8	11,6
Masse cuite 2e osmose	38,9	5,3
Eau 2e osmose	139,3	32,5
Mélasse au 2e osmose	41,7	6,2

Il y a encore dyalise des acides, mais les mélasses de II osmose sont appauvries notamment en acides volatils, la perte répond à près de 50 %.

D'après les déterminations par pesée, relatives aux acides solubles dans l'éther, on trouve que dans les mélasses de sucrerie, la proportion est de 5,65 à 7,07 % de la matière sèche, soit en moyenne 6,62 %, ce qui représente 1/5 à 1/4 du non-sucre organique.

De même dans les eaux d'osmose, on trouve 10,85 à 13,28 %, soit près du double de ce que tiennent les mélasses. Enfin les masses cuites d'osmose donnent 4,3 % et les mélasses d'osmose 5,43 %.

Nous arrivons donc aux conclusions suivantes :

1° Les mélasses analysées dans la campagne 1898-1899 ne sont pas alcalines au tournesol, sauf les échantillons 21, 22, 23 du tableau I. L'échantillon 24 était fortement acide ;

2° Les mélasses contiennent probablement une matière levogyre, ce qui a empêché de doser le raffinose dans les échantillons 16, 18, 19. Les mélasses de sucraterie n° 21 contenaient beaucoup de raffinose à 12,3 % ;

3° Les mélasses de sucrerie, les eaux d'osmose et les mélasses osmosées sont, au point de vue commercial, exemptes de sucre inverti, au moins par la méthode d'Herzfeld ; les échantillons 21 et 23 en ont seuls indiqué ;

4° La méthode de Peska donne pour tous les échantillons sauf, 24, une matière réduisant la liqueur de Fehling dont la dose, évaluée en sucre inverti, varie entre 0,13 et 0,24 % ;

5° La quantité de cendres carbonatées varie de 10,98 à 13,17 % pour les mélasses non osmosées, de 21,69 à 21,95 pour les eaux de I osmose ; de 15,16 à 20,46 pour les eaux de II osmose, de 9,59 à 11,05 pour les mélasses osmosées, enfin les mélasses de sucraterie donnent 7,54 % ;

6° Les cendres de mélasses non osmosées de 1898-1899 contiennent par, rapport aux autres campagnes, moins de potasse et plus de soude. Cette anomalie doit être attribuée à une addition de carbonate de soude à la diffusion ;

7° Les cendres de mélasses se différencient de celles d'eaux d'osmose, surtout par leur teneur en chlore qui est presque le double de celle des eaux d'osmose ;

8° Les mélasses 1898-1899 contiennent moins d'acide sulfurique que les masses cuites correspondantes. 2,53 contre 6,06 %. Les cendres des bas produits contiennent plus d'acide sulfurique que les mélasses correspondantes et cela doit être attribué à une cristallisation de sulfate de potasse pendant la cuite ;

9° Les mélasses 1898-1899 donnent comme non-sucre organique de 24,9 à 32,3 % ;

10° L'azote total varie de 2,01 à 2,62 pour les mélasses, en moyenne 2,36. C'est un chiffre élevé. Dans les eaux d'osmose I, l'azote varie de 2,83 à 3,41, et de 3,03 à 3,47 pour les eaux de II osmose ;

11° L'azote se partage entre diverses formes de la façon suivante % de l'azote total.

	Albuminoïdes et albumoses	Peptone	Ammoniacal	Nitrique	Betaïne et acides amidés
Mélasse	3	1,9	3,5	1,9	90
Eau d'osmose	2,9	2,0	2,7	1,1	91,3
Résidu de sucraterie	1,7	3,3	3,4	2,1	89,4

L'azote des acides amidés et de la bétaïne représente donc en moyenne 90 % de l'azote total dans les mélasses et les eaux d'osmose ;

12° Les acides solubles dans l'éther, après mise en liberté par un acide minéral, fournissent une partie importante du non-sucre organique des mélasses et des eaux d'osmose.

L'acidité soluble varie de 58,1 à 82,3 cc., KOH normale, en moyenne 68,8 pour les mélasses, 1898-1899, 1/5 de ces acides, représentant en moyenne 14,5 cc., KOH normale sont entraînés par la vapeur d'eau. Dans les eaux d'osmose, il y a beaucoup de ces acides. 129,8 à 153,7 cc., de KOH, dont 22,6 à 42,6 volatils.

Les masses cuites osmosées, les mélasses osmosées et notamment celles après II osmose contiennent moins de ces acides ; les eaux d'osmose en renferment à peu près deux fois plus que les mélasses initiales. La levure résidu de sucraterie en contient 14 % dont 2,78 volatils, ces derniers sont de l'acide acétique presque seul.

VARIA

Remarques sur l'analyse des vins.

Par **M. F. Bolm.**

(*Zeitschrift für Untersuchung der Nahr-und Genussmittel*, octobre 1900.)

I. — Détermination du poids spécifique et de la teneur en alcool

Pour déterminer le poids spécifique et la teneur en alcool, on se sert, d'après la méthode indiquée par décret du Conseil d'Etat (juin 1892), d'un picnomètre. Les picnomètres du commerce contiennent rarement 50 grammes d'eau à 15° jusqu'au trait de graduation. On est forcé, après avoir mesuré exactement la capacité du ballon, de calculer le poids spécifique par la formule :

$$\text{densité} = \frac{c - a}{b - a}$$

dans laquelle c est le poids du picnomètre rempli de vin ou d'alcool, b le poids du picnomètre plein d'eau et a le poids de l'appareil vide. On ne peut s'épargner ce calcul qu'en prenant la constante $b - a = 50$ grammes, c'est le poids d'eau que contient le picnomètre à 15°. Dans ce but, on gradue le picnomètre en y introduisant exactement 50 grammes d'eau, on le plonge pendant une demi-heure dans de l'eau à 15° et on fait une marque au niveau de la partie inférieure du liquide. Cette opération est beaucoup plus difficile à effectuer qu'il ne le semble au premier abord. Indépendamment du fait qu'il n'est pas facile de faire le trait horizontal et droit, on n'arrive que rarement à une précision supérieure à 0,01 gr.

Comme on peut apprécier la hauteur du ménisque de façon à arriver à 0,004 gr. près, l'erreur de la mesure précédente est encore trop considérable et l'on en est de nouveau réduit à la formule que nous venons de donner.

Nous avons tourné cet inconvénient d'une façon à la fois simple et exacte. Sans exception, les pèse-vins du commerce contiennent, à 15°, de 49,96 à 50,04 gr. d'eau. Une seule mesure permet de déterminer exactement cette capacité, quitte à tracer un nouveau trait, si la différence avec 50 grammes était supérieure à 0,04 gr. Cela admis, on a trouvé que la capacité d'un picnomètre était de 49,9673 gr. d'eau à 15° (d'après le règlement, ce nombre doit être la moyenne de trois mesures ne différant pas entre elles de plus de 0,004 gr.), vide, le récipient pesait 17,4872 gr. Nous remplissons le picnomètre du vin dont nous voulons déterminer la densité ; le picnomètre ainsi rempli pèse 67,1415 gr. Le poids spécifique est donné par la formule :

$$d = \frac{67{,}1415 - 17{,}4872}{(46{,}9673 + 17{,}4872) - 17{,}4872} = 0{,}99373.$$

Or, voici comment nous effectuons cette opération : Le picnomètre plein d'eau, à 15°, pèse $49{,}9673 + 17{,}4872 = 67{,}4545$ gr. Si de ce nombre on soustrait 50, on obtient 17,4545. Nous appelons ce poids tare corrigée du picnomètre et nous effectuons les calculs comme si nous avions un picnomètre contenant exactement 50 grammes d'eau et pesant, vide, 17,4545 gr. Appliquons cette méthode à l'exemple ci-dessus :

$$\begin{aligned} \text{Picn.} + \text{vin} &= 67{,}1415 \\ \text{»} \quad \text{vide} &= 17{,}4545 \\ \hline \text{vin} &= 49{,}6870 \end{aligned}$$

Le poids spécifique est égal à $\frac{c - a}{50} = 0{,}02 \times 49{,}6870 = 0{,}99374$.

Comme on voit, le résultat concorde exactement avec le précédent. La différence d'une unité de la 5e décimale est évidemment sans aucune importance. En effet, une erreur de 0,002 gr. sur la capacité de l'appareil, erreur qui est souvent plus considérable, influe sur la densité de 4 unités de la 5e décimale.

Nous donnerons encore un exemple. On a trouvé, en faisant une mesure, que la capacité du picnomètre était de 49,98 gr. d'eau. Deux pesées ont donné, en moyenne, 68,2025 gr. pour le poids de l'appareil plein d'eau. La tare corrigée est donc 18,2025 gr. On recherche la densité d'une solution alcoolique, le picnomètre rempli de cette solution pèse 67,6155 gr.

$$\begin{aligned} \text{Picn.} + \text{alcool} &= 67{,}6155 \\ \text{»} \quad \text{vide} &= 18{,}2025 \\ \hline \text{alcool} &= 49{,}4130 \end{aligned}$$

$$\text{densité} = 0{,}02 \times 49{,}4130 = 0{,}98826.$$

Voici encore quelques résultats expérimentaux sur la graduation des picnomètres : on pourrait croire que la capacité et le poids de ces appareils varient à la longue; mes essais m'ont prouvé que cette crainte n'est nullement fondée. Pour les picnomètres employés dans ce laboratoire, on dresse des tables contenant : 1° le poids du picnomètre; 2° sa capacité en grammes d'eau, à 15°; 3° la tare corrigée. Ces appareils, fabriqués en verre facilement fusible, ont été beaucoup employés durant six mois à un an et demi. Au bout de ce temps, on a repris leur graduation avec un soin minutieux et, pour les 14 picnomètres employés, on ne trouva, pour aucune des trois constantes que nous venons d'énumérer, une erreur atteignant 0,004 gr.

On n'a donc pas trouvé d'erreur pouvant avoir une influence quelconque sur le poids spécifique des liquides alcooliques. Dans la seconde, comme dans la première graduation, on a employé un thermomètre normal, et, dans ces deux opérations, la même boîte de poids.

Enfin, j'ajouterai que nous employons un picnomètre avec entonnoir cylindrique. Pour faire la détermination de l'alcool dans le vin, on renverse simplement le picnomètre dans le ballon à distiller et on laisse couler le liquide de lui-même. L'opération est un peu plus longue qu'en employant un tube pour le vider, pour les vins riches en extrait, mais c'est à peine un inconvénient, car elle se fait mécaniquement. Si l'on veut faire une détermination alcoolique qui ne demande pas une grande précision, on mesure directement, avec une pipette de Mohr, 50 centimètres cubes qu'on verse dans le ballon à distiller et on condense les vapeurs directement dans le picnomètre. C'est ce que nous appelons « la détermination technique de l'alcool »; les résultats ne diffèrent pas de plus de 0,1 gr. pour 100 centimètres cubes de vin des résultats fournis par la méthode rigoureuse.

II. — Détermination be l'extrait

La méthode officielle allemande fournit des résultats concordants, si l'on en observe exactement les prescriptions. Il y a, cependant, un point que l'auteur de cette méthode, Möslinger, a signalé déjà et auquel on doit faire grande attention. Il s'agit de la détermination 3*a* : « Jusqu'à consistance sirupeuse ». Or, ces mots ne désignent pas un état précis; il est essentiellement subjectif de voir le moment où un liquide devient sirupeux; il y a même des vins qui, dans leur état primitif, par suite d'une maladie, par exemple, sont déjà épais. Il faut donc en revenir à la définition première de Möslinger et dire : « Dès que le liquide est évaporé à un point tel que lorsqu'on incline la capsule qui le contient il ne se met pas immédiatement en mouvement, mais seulement après un petit espace de temps, etc. »

En ce qui concerne la pesée de l'extrait, elle doit être faite rapidement, car l'extrait est toujours plus ou moins hygroscopique et, si l'on allonge cette opération, on risque d'arriver à des résultats inexacts. C'est, à ce que nous pensons, à cause de ce fait que souvent deux analystes, travaillant dans les mêmes conditions, trouvent des différences qui atteignent 0,02 gr. pour 100 centimètres cubes de vin. Quant aux variations de pression et, par suite, aux variations de la température d'ébullition de l'eau de l'étuve, elles ne sont guère importantes. Cela ne pourrait avoir d'influence que sur le constituant volatil de l'extrait, la glycérine.

Hehner (1), Nessler et Barth (2), Clausnitzer (3) et, enfin, Gautter (4) ont montré que la glycérine n'est volatile ni avec les vapeurs d'alcool, ni avec les vapeurs d'eau, qu'il s'agit d'un entraînement mécanique. Ils ont, en outre, prouvé que la volatilité de la glycérine ne commence que lorsqu'il ne reste que très peu d'eau ou d'alcool, Clausnitzer et Hehner chauffait au bain d'air, à 100-110°, de la glycérine placée dans des ballons à col étroit. En 2 heures, la perte de poids n'était que de 1 à 2 milligrammes; elle est évidemment plus forte quand le liquide est contenu dans une capsule. Quand on sèche l'extrait à l'étuve de Möslinger, les conditions sont différentes. L'étuve représente, en quelque sorte, le ballon fermé. Ce n'est que lorsque l'eau est presque complètement évaporée, que la glycérine commence à se dégager, mais cela n'a lieu qu'au moment où l'étuve est pleine de vapeurs de glycérine qui empêchent toute action ultérieure. Celle-ci ne se continue que dans la proportion où la vapeur de glycérine s'échappe de l'étuve. Rappelons, à ce sujet, ce phénomène bien connu : lorsqu'on ouvre la porte de l'étuve, au bout de 2 heures et demie de chauffe, il en sort un nuage de vapeurs blanches de glycérine. Le même fait se produit lorsqu'on dessèche la glycérine; même lorsqu'on opère rapidement, il se dégage des vapeurs de glycérine quand on introduit le récipient ouvert qui contient ce liquide dans le dessiccateur. Me basant sur cette observation, j'estime qu'il faut toujours employer des étuves de mêmes dimensions et possédant aussi des orifices égaux. Cela est aussi vrai pour la détermination de la glycérine. Ce n'est pas seulement la capacité du récipient (un ballon d'Erlenmeyer de 100 centimètres cubes environ), mais aussi le volume de l'étuve et les dimensions de ses orifices qu'il faut considérer. Le récipient doit entrer juste mais facilement dans l'étuve; les six ouvertures doivent avoir, comme celles de l'étuve de Möslinger, 3 millimètres de diamètre.

Pour revenir à la pesée elle-même, nous ferons remarquer que les propriétés hygroscopiques de l'extrait se manifestent surtout au début. Ensuite, en opérant un peu rapidement, on peut effectuer la pesée à 1 ou 2 milligrammes près.

On évite cet inconvénient en se servant d'une capsule à peser en verre, analogue aux flacons à peser et dans laquelle on peut tout juste faire entrer la capsule qui sert à la détermination. Cela est surtout nécessaire pour les vins qui sont voisins de la limite légale quant à la teneur en extrait; dans ce cas,

(1) *Zeits. für anal. chem.*, 1897, **36**, 413.
(2) *Analyst.*, 1887, **12**, 65.
(3) *Zeits. anal. chem* , 1884, **23**, 323.
(4) *Zeits. anal. chem.*, 1881, **20**, 58,
(5) *Zeits. anal. chem.*, 1895, **25**, 421.

la pesée doit être très exacte. La capsule de verre pèse 70 grammes vide, avec la capsule de platine et l'extrait, environ 90 grammes; cela ne gêne donc en rien pour l'exactitude de la pesée. On pèse les deux capsules l'une dans l'autre, d'abord vides ensuite avec l'extrait ou les cendres. Pour remplir le dessiccateur, on se sert, avec avantage, d'amiante imbibée d'acide sulfurique plutôt que de chlorure de calcium fondu ordinaire, car l'hygroscopicité de cette dernière substance est variable et n'est pas toujours suffisante. L'emploi des capsules et verres à peser est très recommandable pour beaucoup d'opérations de chimie analytique. Nous pesons ainsi tous les corps hygroscopiques, qu'ils soient contenus dans une capsule ou dans un creuset.

III. — Détermination des cendres

Pour la détermination des cendres, il faut (N = 4 de la méthode officielle) carboniser avec précaution. Cela est surtout vrai pour les vins doux; dans ce cas, malgré tout le soin qu'on prend, le charbon forme des flatuosités qui passent par dessus les bords de la capsule. On peut toujours éviter cet inconvénient en inclinant la capsule de platine employée et en la tournant de façon à ne chauffer que la partie mouillée par l'extrait. Lorsque l'extrait cesse de couler, on chauffe les bords de sorte que le charbon formé retombe au fond. On peut alors chauffer jusqu'à ce que la carbonisation soit complète sans aucune perte. La cendre obtenue doit être humectée avec une solution de carbonate d'ammonium. Or, Rössing (1) a prouvé expérimentalement que ce traitement peut, dans le dosage du résidu fixe des eaux, entraîner des erreurs dues à la transformation des sulfates de magnésie et de chaux en carbonates. Il n'y a pas de réaction avec les chlorures ni avec les sulfates alcalins. Rössing a remplacé, en conséquence de ce fait, le carbonate d'ammonium par une solution d'acide carbonique libre. Si l'on applique ces résultats à l'analyse des vins, on peut prévoir qu'il ne se produira que rarement une perte d'acide sulfurique, car on ne trouve presque jamais de calcium ni de magnésium dans les cendres.

Pour étudier les variations de poids qui peuvent se produire à la suite de ce traitement, nous avons institué une série d'expériences. On dosa les cendres de vins de diverses provenances : 1° sans aucun traitement; 2° après avoir dirigé de l'acide carbonique sur les cendres humides; 3° après les avoir traitées d'après la méthode officielle. Les pesées furent effectuées dans des capsules à peser, comme nous l'avons indiqué plus haut.

Dans tous les cas, les différences ont été inférieures à 0,001 gr., pour un sherry (à 4,5 gr. K^2SO^4 au litre), on constata une diminution de près de 0,002 gr. après l'addition de carbonate d'ammonium. Bien que les quelques expériences indiquées ci-après ne permettent de conclure en faveur de l'un ou de l'autre procédé, elles montrent que, lorsqu'il ne s agit pas d'une très haute précision dans le dosage des cendres, on peut effectuer la pesée sans aucun traitement préalable. Pour la simplicité des opérations, nous préférons la méthode de Rössing à celle au carbonate d'ammonium, dans le cas où l'on en voudrait employer une. Ajoutons que la composition des cendres reste douteuse tant qu'on ne dose pas le chlorure et l'acide phosphorique, on peut craindre ainsi, même en suivant rigoureusement la méthode officielle, de trouver un résultat trop faible. Le tableau suivant renferme les analyses ayant trait au sujet que nous venons de discuter.

Sorte de vin	Cendres pesées sans traitement préalable	Cendres pesées après traitement à l'acide carbonique	Cendres pesées après traitement au carbonate d'ammonium
	0,1380 grammes	0,1384 grammes	0,1376 grammes
Tokay	0,1260 »	0,1255 »	0,1261 »
»	0,1329 »	0,1335 »	0,1326 »
Sherry	0,0896 »	0,0900 »	0,0879 »
Vin doux	0,1191 »	0,1198 »	0,1194 »

Ce qui a été dit pour la pesée de l'extrait est vrai pour celle des cendres. Les cendres de certains vins doux, riches en potasse, sont surtout hygroscopiques. Ici aussi, l'emploi de récipients de verre pour garantir de l'humidité durant la pesée, rend inutile une double opération.

IV. — Solution a employer pour les titrages

Pour déterminer l'acide libre, on recommande d'employer une solution qui ne soit pas plus diluée que $\frac{1}{4}$ N. et l'on préconise la solution $\frac{1}{3}$ N., car si l'on emploie 25 centimètres cubes de vin, chaque centimètre cube de la solution correspond à 0,01 gr. d'acide tartrique dans 100 centimètres cubes. On peut aussi employer cette solution pour doser les acides volatils, l'acide tartrique total et l'alcalinité des cendres. En employant 50 centimètres cubes de vin, 1 centimètre cube de la solution alcaline correspond à 0,04 gr. d'acide acétique ou à 0,05 gr. d'acide tartrique (nécessaire pour déterminer le chiffre d'acide de Möslinger). Si l'on a employé a centimètres cubes de solution, l'acide tartrique total (x) est donné par la formule :

$$x = 0{,}05(a + 0{,}45) \text{ grammes.}$$

(1) *Zeits. anal. chem.*, 1897, **36**, 359.

Pour calculer, d'après l'alcalinité des cendres, l'acide tartrique combiné, on se sert de la formule :

$$x_1 = \frac{5(10 - b)}{a}$$

dans laquelle x_1 représente l'acide tartrique combiné contenu dans 100 centimètres cubes de vin, b la quantité d'alcali 1/3N à ajouter pour atteindre la neutralité après addition de 10 centimètres cubes d'acide nitrique 1/3N et a la quantité de vin employée. Si $a = 50$, $x_1 = 1 - 0{,}1b$; si $a = 25$, $x_1 = 2 - - 0{,}2b$.

Le tableau suivant sert à calculer l'acide tartrique total, lorsqu'on emploie une solution 1/3N, d'après la formule précédente :

$$x = 0{,}05(a + 0{,}45) \text{ grammes.}$$

On peut en déduire aussi l'acide combiné. Quand on se sert de 50 centimètres cubes de vin, on double le nombre $10 - b$, on le quadruple si on n'en emploie que 25 centimètres cubes, du nombre obtenu on soustrait 0,45 et on lit la valeur correspondante dans le tableau. Supposons qu'on ait trouvé $b = 6$, $x_1 = 1 - 0{,}1$, $b = 1 - 0{,}6 = 0{,}4$ gr. D'après le tableau $(10 - 6)\ 2 - 0{,}45 = 7{,}55 = 0{,}4$ gr.

Alcali 1/3 N, employé centimètres cubes	Acide tartrique calc.	Alcali 1/3 N. employé centimètres cubes	Acide tartrique calc.	Alcalie 1/3 N. employé centimètres cubes	Acide tartrique calc.	Alcali 1/3 N. employé centimètres cubes	Acide tartrique calc.
0,0	0	3,0	0,1725	6,0	0,3225	9,0	0,4725
1	0,0275	1	0,1775	1	0,3275	1	0,4775
2	0,0325	2	0,1825	2	0,3325	2	0,4825
3	0,0375	3	0,1875	3	0,3375	3	0,4875
4	0,0425	4	0,1925	4	0,3425	4	0,4925
5	0,0475	5	0,1975	5	0,3475	5	0,4975
6	0,0525	6	0,2025	6	0,3525	6	0,5025
7	0,0575	7	0,2075	7	0,3575	7	0,5075
8	0,0625	8	0,2125	8	0,3625	8	0,5125
9	0,0675	9	0,2175	9	0,3675	9	0,5175
1,0	0,0725	4,0	0,2225	7,0	0,3725	10,0	0,5225
1	0,0775	1	0,2275	1	0,3775	1	0,5275
2	0,7825	2	0,2325	2	0,3825	2	0,5325
3	0,0875	3	0,2375	3	0,3875	3	0,5375
4	0,0925	4	0,2425	4	0,3925	4	0,5425
5	0,0975	5	0,2475	5	0,3975	5	0,5475
6	0,1025	6	0,2525	6	0,4025	6	0,5525
7	0,1075	7	0,2575	7	0,4075	7	0,5575
8	0,1125	8	0,2625	8	0,4125	8	0,5625
9	0,1175	9	0,2675	9	0,4175	9	0,5675
2,0	0,1225	5,0	0,2725	8,0	0,4225		
1	0,1275	1	0,2775	1	0,4275		
2	0,1325	2	0,2825	2	0,4325		
3	0,1375	3	0,2875	3	0,4375		
4	0,1425	4	0,2925	4	0,4425		
5	0,1475	5	0,2975	5	0,4475		
6	0,1525	6	0,3025	6	0,4525		
7	0,1575	7	0,3075	7	0,4575		
8	0,1625	8	0,3125	8	0,4625		
9	0,1675	9	0,3175	9	0,4675		

V. — Dosage du sucre

Je me référerai tout d'abord au travail que j'ai publié (*Zeits. für Unters. d. Nahr.-und genussmittel*, 1899, **2**, 689), dans lequel j'ai préconisé, à la suite de nombreuses expériences, la méthode de Farnsteiner, qui consiste à peser l'oxydule de cuivre (Cu^2O) à l'état d'oxyde (CuO). Les essais comparatifs institués m'ayant toujours donné le même résultat, je n'opère plus que par cette méthode. En ce qui concerne la détermination même du sucre, on trouve, § 10, alinéas 1 et 2 de la méthode officielle, la façon de préparer le vin avant d'y laisser couler la solution de Fehling bouillante. On commence par déterminer approximativement la teneur en sucre en soustrayant 2 de la teneur en extrait. Si la valeur obtenue est égale ou inférieure à 1, on ne dilue pas le vin avant d'effectuer le dosage. Ce chiffre de 2 représente, en moyenne, la proportion d'extrait sans le sucre. Mais il se peut très bien qu'un vin nouveau ait, pour 3 grammes d'extrait, 1,2 gr. de sucre. En appliquant le procédé que nous venons d'indiquer

la quantité de liqueur de Fehling employée ne serait pas suffisante. Bien que ce cas soit rare, on voit que, même en opérant avec soin, on peut se tromper sur la dilution. Néanmoins, je n'ai jamais observé ce cas pour les vins vieux. De plus, il est sans importance pour le résultat final d'employer telle ou telle dilution.

On peut prendre des dilutions triple, quadruple ou quintuple, en obtenant toujours la même proportion de sucre. Dans l'exemple indiqué dans la méthode officielle, on complète à 100 centimètres cubes 25 centimètres cubes de vin. Si l'on a à analyser un autre vin contenant 17,4 gr. d'extrait, on le dilue quinze à vingt fois plus, on complètera à 400 ou à 500 centimètres cubes. A la suite de nombreuses expériences, nous ne traitons pas le vin par le charbon animal ou l'acétate de plomb, comme cela est indiqué dans la méthode officielle. Nous citerons à ce sujet des essais comparatifs, effectués récemment par M. Windisch. Il s'agissait d'un vin blanc dont il fallait doser le sucre et qui, à la suite d'on ne sait quelle préparation, contenait beaucoup de tannin. On trouva exactement le même résultat avec et sans traitement à l'acétate de plomb ; le vin n'avait pas été dilué pour l'analyse. Cet essai prouve bien qu'il n'y a pas lieu d'effectuer cette opération et qu'il n'est pas nécessaire d'éliminer le tannin par la méthode de Barth, même pour les vins blancs qui en contiennent beaucoup. Le seul inconvénient qui peut se produire, si l'on n'a pas dilué le vin, est que l'oxydule précipité filtre mal. On fera bien, alors, d'employer des filtres épais et poreux. Du reste, je n'ai jamais rencontré cette difficulté quand le vin avait été dilué.

Qu'on me permette, à ce sujet, une digression. Dans nombre de cas, on se contente, lorsqu'on dose le sucre, de sécher à l'étuve, après l'avoir traité à l'alcool et à l'éther, l'oxydule de cuivre souvent souillé de matières organiques, puis de le réduire et de le peser (Cf., par exemple, Bujard-Baier, 2e édition, p. 28). Une portion des impuretés seulement est oxydée par l'oxyde de cuivre qui s'est formé pendant la dessiccation et, par réduction, on obtient du cuivre qui n'est pas absolument pur, comme on peut s'en convaincre en répétant l'opération. Dans beaucoup de cas (particulièrement dans les déterminations d'amidon dans la charcuterie), il est presque impossible d'obtenir ainsi du cuivre pur. Je citerai un cas où, après avoir pesé le cuivre, on l'oxyda dans un courant d'air, puis on pesa l'oxyde formé. La seconde pesée donna un résultat beaucoup plus faible que la première. Et le cuivre n'était pas incomplètement oxydé, puisqu'en le réduisant et le pesant, on retrouva le second résultat. On doit, au contraire, en conclure que le cuivre obtenu primitivement n'était pas pur.

Je recommanderai, enfin, pour les laboratoires qui n'ont pas de trompe soufflante à eau, le dispositif employé à Erlangen pour oxyder le cuivre par un courant d'air. On utilise une bonbonne de 15 litres environ de capacité, munie d'un orifice latéral, on la bouche avec un bouchon percé de deux trous, dans lesquels passent deux tubes de verre coudés, à angle droit et coupés peu au-dessous du bouchon. On fait arriver de l'eau par l'un des tubes, l'autre est réuni par l'intermédiaire d'un flacon laveur, contenant de l'acide sulfurique au tube où se fait l'oxydation. En interposant une trompe entre la bonbonne et la conduite d'eau, de façon que le liquide qui arrive dans la bonbonne soit chargé d'air, on obtient, avec un faible débit d'eau, un fort courant d'air qui se maintient 2 heures durant. Une fois la bonbonne remplie, on la vide par le tube latéral.

Sur le rôle de l'acide humique dans la nature

Par **M. H. Borntraeger**

(*Oesterreiche Chemiker-Zeitung*, 1900, p. 516.)

Comme on le sait, l'acide humique ou, plus simplement, l'humus est répandu sur tous les continents. Toutes les plantes doivent en avoir à leur disposition, sauf les plantes aquatiques, les cactées et les roseaux qui, les unes, extraient de l'eau certains liquides, les autres consomment de la silice en grandes quantités. La silice et l'acide humique sont très voisins mais le premier est de nature inorganique, le second de nature organique. L'action de l'acide humique est, de beaucoup, plus efficace. Tandis que la silice ne forme que ce qu'on pourrait appeler le squelette des végétaux, l'acide humique est nécessaire à la formation des parties organiques de toutes les plantes qui, leur existence terminée, le restituent au sol.

On n'a jamais posé nettement la question du rôle principal de l'acide humique dans la nature. Cette question, nous allons essayer de la résoudre.

D'abord l'humus humide absorbe des quantités importantes d'ammoniaque qu'il ne restitue, en s'en séparant à l'état libre, que sous l'influence des acides contenus dans les sucs de la plante vivante.

L'acide humique joue encore un rôle plus important dans la formation du végétal. Sous l'action de la chaleur, en présence d'eau et sous l'influence de certaines circonstances, il forme, avec les fibres de la plante, des gommes et du sucre. J'ai obtenu, en traitant 100 grammes de fibres végétales par 20 grammes d'acide humique sous forme de brun de Cassel, et 20 grammes d'eau, sous pression, 8 grammes de sucre et 20 grammes de gomme.

Des essais plus incisifs sur ce point seraient sûrement intéressants. On sait depuis longtemps que les fibres végétales et la cellulose donnent, par ébullition avec les acides inorganiques forts, du sucre.

Mais c'est une nouveauté scientifique que de voir l'acide humique jouer le même rôle. La production de sucre n'a lieu que sous pression, sinon même après une longue ébullition on n'en obtient pas.

Il serait certainement intéressant de voir si, sous pression, l'acide silicique ou l'acide carbonique peuvent transformer la cellulose en sucre. Cela permettrait d'approfondir le rôle de ces deux corps dans la nature.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 13 mai. — Sur un galvanomètre parfaitement astatique. Note de M. Lippmann.

— Sur les théorèmes d'Hugoniot, les lemmes de M. Hadamard et la propagation des ondes dans les fluides visqueux. Note de M. P. Duhem.

Commissions pour les prix 1901.

Prix Petit D'Ormoy (Sciences mathématiques) pour 1901 : MM. Appell, Picard, Poincaré, Darboux, Maurice Lévy.

Prix Petit D'Ormoy (Sciences naturelles) : MM. Van Tieghem, Fouqué, Perrier, Giard, de Lacaze-Duthiers.

Prix du Baron de Joest : MM. Berthelot, Bouquet de la Grye, Darboux, Fouqué, Maurice Lévy.

Prix Saintour: MM. Darboux, Berthelot, Poincaré, Bouquet de la Gye, Fouqué.

Prix Gegner : MM. Darboux, Berthelot, Mascart, Fouqué, Poincaré.

Prix Trémont : MM. Haton de la Goupillière, Sarrau, Berthelot, Maurice Lévy, Léauté.

Grand prix des Sciences physiques pour l'année 1903 : MM. Van Tieghem, Fouqué, Duclaux, Berthelot, Cornu.

Commission chargée de présenter une question de prix Bordin (Sciences physiques) pour l'année 1903 : MM. Mascart, Cornu, Becquerel, Berthelot.

Commission chargée de présenter une question de prix Gay (Géographie physique) pour l'année 1903: MM. Grandidier, Bouquet de la Grye, de Lapparent, Bassot, Hatt.

Commission chargée de présenter une question de prix Pounot (Physiologie) pour l'année 1903 : MM. Marey, D'Arsonval, Chauveau, Perrier, Filhol

Commission chargée de présenter une question de prix Fourneyron (Mécanique) pour l'année 1903: MM. Sarrau, Boussinesq, Maurice Lévy, Léauté, Sébert.

— M. Barril soumet au jugement de l'Académie un mémoire ayant pour titre : « Sécurité de la circulation des trains. Impulseur électrique ».

— M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la perte qu'elle vient de faire dans la personne de M. Henry Rowland, correspondant pour la section de physique, décédé à Baltimore le 16 avril 1901.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance : 1° Un ouvrage de M. Laussedat intitulé : « Recherches sur les instruments, les méthodes et le dessin topographique ». Tome II, première partie : « Iconométrie et Métrophotographie » ; 2° Un ouvrage ayant pour titres : « The Norvegian north polar expedition (1893 1896) scientific results », edited by Fridtjof Nansen, 2e vol. ; 3° La deuxième série des Matériaux d'étude topologique pour l'Algérie et la Tunisie ». (Extrait des cahiers du service géographique de l'armée ».

— Sur les intégrales réelles des opérations différentielles du premier ordre dans le voisinage d'un point singulier. Note de M. Henri Dulac.

— Sur certaines relations involutives. Note de M. Maurice Lelieuvre.

— Sur un problème de D'Alembert. Note de M. Siacci.

— Sur une expérience d'oscillation électrique. Note de M. Pellat.

Voici une expérience dont le résultat parait au premier abord paradoxal, mais qui s'explique très facilement par les oscillations électriques.

Deux condensateurs de capacité très inégale (une batterie de six grandes jarres et une petite bouteille de Leyde, par exemple) ont leurs armatures respectivement en communication par un inverseur qui permet d'alterner les communications. Celui-ci est monté sur colonnes d'ébonite de façon à pouvoir opérer avec des potentiels élevés. Toutes les armatures des condensateurs ou trois d'entre elles, au moins, sont isolées. Deux tiges de décharges sont placées près du petit condensateur et permettent à l'étincelle d'éclater quand la différence de potentiel des armatures devient suffisante.

Si l'on vient à charger les condensateurs de façon à leur donner la moitié seulement de la charge nécessaire à la production de l'étincelle ou même un peu moins, et qu'on vienne ensuite à intervertir les communications des armatures en faisant jouer l'inverseur, l'étincelle éclate entre les tiges de décharges. Or, remarquons que, si l'étincelle n'éclatait pas, après l'inversion et l'état d'équilibre atteint, la différence de potentiel des armatures aurait diminué, puisque l'inversion fait communiquer l'armature positive de l'un des condensateurs avec l'armature négative de l'autre et *vice versa*. Malgré, cela la différence de potentiel des armatures du petit condensateur a plus que doublé à un certain moment, par suite des oscillations électriques, puisque l'étincelle éclate.

— Perméabilité des aciers au nickel dans des champs intenses. Note de M. René Paillot.

— Sur les lois de l'écoulement de l'air dans les instruments de musique. Note de M. Larroque.

— Sur les composés organo-magnésiens aromatiques. Note de MM. Tissier et Grignard.

Les dérivés halogénés du benzène et de ses homologues réagissent facilement sur le magnésium avec formation des composés organo-métalliques analogues à ceux de la série grasse. Le mode opératoire reste le même. Les chlorures et les anhydrides d'acides, les éthers-sels, les aldéhydes primaires et les aldéhydes secondaires réagissent sur le bromure de magnésium-phényle et sur le bromure de magnésium-tolyle avec la même énergie que sur les composés organo-métalliques de la série grasse. Avec le benzoate de méthyle et le bromure de magnésium méthyle on a préparé le triphénylcarbinol $(C^6H^5)^3COH$ fusible à 158°-159° C. Les rendements sont presque théoriques. Il faut une demi-molécule de benzoate pour une molécule de composé organo-magnésien.

Le bromure de magnésium-phényle donne avec l'acétone le diméthyl-phénylcarbinol $\begin{matrix} C^6H^5 \\ (CH^3)^2 \end{matrix} \Big\rangle COH$ fusion 23° ; avec le chlorure d'acétyle il fournit le diphényl-éthylène $(C^6H^5)^2C = CH^2$ bouillant à 152° sous 14 millimètres.

— Du dédoublement des albuminoïdes ou protoplasmides. Note de M. A. Etard.

Les os de bœuf décalcifiés soumis à l'action de l'acide sulfurique à 20 % pendant 48 heures à la température d'ébullition donnent : 1° du glycocolle, de la leucine et un peu de tyrosine ; 2° une matière sirupeuse très soluble dans l'alcool méthylique concentré ; 3° une matière tout à fait insoluble dans l'alcool méthylique concentré. Cette dernière, qui forme un composé barytique, a été dénommée *bos-protoplasmide*, l'analyse lui attribue la composition exprimée par la formule $C^{18}H^{35}Az^5O^{15}$.

— Différence de constitution de la bile suivant l'âge et l'état d'engraissement des animaux. Note de M. R. L. Cracianu.

La bile des jeunes animaux, qu'ils soient gras ou maigres, contient plus de matières concourant à la formation du résidu sec et, par conséquent, moins d'eau que la bile des animaux vieux, gras ou maigres. La mucine, les sels fixes, la cholestérine, les taurocholates et les glycocholates de soude sont plus abondants chez les animaux jeunes ; par contre, les corps gras et la lécithine l'emportent chez les animaux âgés. Les animaux maigres ont une bile plus riche en résidu sec que les animaux gras.

— Sur l'acide phosphorique des sols. Note de M. Schlœsing fils.

L'auteur a cherché à retirer de la terre tout l'acide phosphorique que l'eau pourrait lui prendre. Il a opéré sur trois terres différentes et voici les résultats trouvés.

Acide phosphorique soluble à l'eau.	Boulogne	440 kil.	pour un hectare
	Joinville	210 »	
	Néanphle	130 »	

Cette proportion d'acide phosphorique pourrait, elle seule, suffire aux besoins de cinq, dix ou vingt récoltes. Du reste, on sait que l'on peut distinguer dans le sol deux catégories de phosphates assez nettement séparées, l'une soluble dans une liqueur azotique d'acidité finale atteignant au plus 1 ou 2 dix-millièmes d'acide azotique libre, l'autre commençant seulement à se dissoudre à partir d'une acidité voisine de 1 millième.

M. Alexius de Sigmond, en étudiant des terres de Hongrie, au point de vue de leur richesse en phosphates et de la relation qui pouvait exister entre le taux de l'acide phosphorique de la première catégorie, ainsi que de l'acide phosphorique total, et les besoins réels des terres en acide phosphorique, a reconnu que tandis qu'il n'y avait pas de lien bien constant entre la teneur en acide phosphorique total et les exigences des terres en engrais phosphatés, il y en avait un très étroit entre les même exigences et la teneur en acide phosphorique de la première catégorie défini plus haut. Il a trouvé que 0,075 % d'acide phosphorique de la première catégorie était le taux limité au-dessus duquel les terres recevaient, sans profit pour les récoltes, des engrais phosphatés.

— Sur les compositions de l'amblygonite. Note de M. Henri Lasne.

— Recherches histologiques sur la sporulation des levures. Note de M. A. Guilliermond.

— M. Desbourdieu adresse un projet d'expériences relatives aux courants telluriques.

La section de Médecine et Chirurgie présente la liste suivante de candidats à la place laissée vacante par le décès de M. Potain. MM. Charrin et Jaccoud sont présentés en première ligne, puis viennent en seconde ligne MM. Cornil, Fournier, Hayem, Lancereaux, Laveran, Richet.

Séance du 20 mai. — Sur l'éclipse totale du 18 courant. Note de M. Janssen.

— Recherche sur l'état de l'alumine dans les terres végétales. Note de M. Th. Shlœsing.

En résumé, la plupart des échantillons de terres de Madagascar étudiées dans cette note contiennent, en proportions souvent considérables, soit de l'alumine libre, soit un silicate de cette base très attaquable par une solution diluée de soude, cette alumine et ce silicate se trouvent, en majeure partie, à l'état sableux et ne sont pas des agents de ténacité dans ces terres ; enfin ils ne paraissent pas faire obstacle à la végétation.

— M. Laveran est nommé Membre de la section de médecine et chirurgie en remplacement de M. Potain, décédé, par quarante voix contre vingt-six attribuées à M. Richet, après trois tours de scrutin.

MM. Mascart et Bassot sont chargés de la vérification des comptes pour l'année 1900.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces de la correspondance : 1° Un ouvrage de M. Jules Garnier ayant pour titre : « Nouvelle-Calédonie », côte orientale ; 2° Une brochure de M. Fernand Delisle intitulée « la montagne noire et le col de Naurouze.

— Sur l'éclipse du quatrième satellite de Jupiter, observée à Paris le 17 mai 1901. Note de M. G. Bigourdan.

— Observations de la Nova Persée. Note de M. Luizet.

— Sur les groupes réguliers d'ordre fini. Note de M. Léon Autonne.

— Sur les abaissements moléculaires de la température du maximum de densité de l'eau produits par la dissolution des chlorures, bromures et iodures de potassium, sodium, rubidium, lithium et ammonium : rapports de ces abaissements entre eux. Note de M. L. C. de Coppet.

L'abaissement de la température du maximum de densité de l'eau est proportionnel à la quantité de substance dissoute ; l'abaissement moléculaire est à peu près constant. Les sels de lithium, cependant, font exception. Leur abaissement moléculaire croît avec la concentration de la solution. Ce sont les sels de sodium qui abaissent le plus la température du maximum de densité de l'eau. Les sels de rubidium et de potassium, pour lesquels les abaissements moléculaires sont à peu près égaux, viennent ensuite. Quel que soit le métal, le bromure abaisse toujours plus que le chlorure la température du maximum

de densité de l'eau et, fait caractéristique, le rapport entre les abaissements produits par le chlorure et le bromure (ou le bromure et l'iodure) d'un même métal est sensiblement le même pour tous les métaux du groupe.

— Alcools et carbure de calcium. Note de M. Pierre LEFEBVRE.

Les alcools en passant sur du carbure de calcium chauffé vers 500° sont décomposés en donnant de l'acétylène, de l'éthylène, de l'oxyde de carbone, des carbures éthyléniques, de l'éthane, de l'acide carbonique et une forte proportion d'hydrogène. Il y a aussi formation d'un peu d'aldéhyde

— Sur la condensation des carbures acétyléniques vrais avec l'aldéhyde formique, synthèse d'alcools primaires acétyléniques. Note de MM. MOUREU et DESMOTS.

En faisant réagir le trioxyméthylène bien sec sur le carbure sodé en suspension dans l'alcool absolu on obtient l'alcool primaire acétylénique avec un rendement de 30 % environ. L'œnanthylène fournit dans ces conditions un alcool de formule brute $C^8H^{14}O$ bouillant à 98° sous 13 millimètres, sa densité est 0,8983 à 0°, son éther acétique distille à 113-114° sous 16 millimètres. Le phénylacétylène donne un alcool bouillant à 139° sous 16 millimètres et de formule C^9H^8O. D = 1,811° à 0°; son éther acétique bout à 146° sous 16 millimètres.

— Action des chlorures d'acides sur les éthers-oxydes en présence du zinc. Note de M. P. FREUNDLER.

L'auteur de cette note rappelle, à propos d'une récente communication de M. Desendé, qu'il a déjà entrepris des recherches sur l'action d'un couple zinc-cuivre sur les chlorures d'acides ; il a publié certains résultats obtenus et il se réserve le droit de continuer l'étude de trois cas particuliers (action du couple zinc-cuivre sur le chlorure de succinyle en présence d'éther, et sur le chlorure d'acétyle en présence de formol et d'éther orthoformique).

— Oxydation des alcools primaires par l'action de contact. Note de M. Trillat.

Voici les conclusions de cette note : 1° Tous les alcools de la série grasse sont oxydables sous l'influence de la spirale de platine ; 2° on peut limiter l'oxydation à l'aldéhyde correspondante à l'alcool ; 3° la présence de l'eau n'est pas un obstacle à l'oxydation, elle peut même la favoriser ; 4° les corps poreux et le noir de platine, dans les conditions sous lesquelles on a opéré, donnent les acides correspondants plutôt que les aldéhydes ; 5° la formation des acétals, sous l'influence catalytique, est constante au moins pour les premiers termes de la série grasse ; en outre, la réaction est réversible.

— Sur la substitution du blanc de zinc à la céruse dans la peinture à l'huile. Note de M. A. LIVACHE.

Pour les couleurs à l'huile : 1° Pour poids égaux de matières solides les quantités d'huile totale (huile contenue dans le produit broyé + huile ajoutée) doivent être dans le rapport inverse des densités des matières solides employées, considérées à l'état sec ; 2° L'emploi d'une dose modérée de siccatif 1 % de l'huile totale. Pour les enduits gras le rapport du poids de l'huile au poids de l'ensemble des matières solides, chacune de celles-ci étant convertie comme poids en blanc de Meudon d'après le volume qu'elle occupe, est représenté par une constante. Les enduits maigres et les enduits pour moulures peuvent être considérés comme des enduits gras additionnés d'une quantité déterminée d'huile et d'essence de térébenthine pour les rendre plus fluides.

— Le cycle évolutif des orthonectides. Note de MM. CAULLERY et F. MESNIL.

— Sur un glucoside caractérisant la période germinative du hêtre. Note de M. TAILLEUR.

La plantule du hêtre contient un glucoside et une diastase qui, sous l'influence de l'eau donnent naissance à de l'éther méthylsalicylique et à un glucoside assimilé par la plante.

— Sur la classification pétrographique des schistes de Casanna et des Alpes Valaisannes. Note de M. L. DUPARC.

— Sur l'électrolyse des tissus animaux. Note de MM. BORDIER et GILET.

— Sur la formation de l'urée par l'oxydation de l'albumine par le persulfate d'ammoniate. Note de M. HUGOUNENQ.

Béchamp avait, en 1856, prouvé que l'albumine, sous l'influence du permanganate de potassium, produit de l'urée ; le fait d'abord contesté fut pleinement confirmé par Hofmerster en 1896. Aujourd'hui M. Hugounenq ajoute une nouvelle confirmation au fait signalé par Béchamp en oxydant l'albumine (7 grammes) par un grand excès de persulfate d'ammoniaque (200 grammes) en liqueur ammoniacale et en chauffant à 90° environ.

— Nouvelles observations sismologiques faites à Grenoble. Note de M. KILIAN.

M. Rantor, en réponse à une communication de M. Enriques du 4 février dernier, adresse une courte note dans laquelle il rappelle qu'il a cité le travail de M. Enriques dans un mémoire paru au mois de janvier dans l'*American Journal*.

— M. E. DUMESNIL adresse une note « sur un procédé de détermination de la densité des corps solides ».

— M. A. NETTER adresse une note ayant pour titre : « Fonctionnement du cerveau dans l'évolution de la parole intérieure ».

— M. Frédéric HESSELGREN adresse un mémoire sur la gamme musicale.

Séance du 28 mai. — M. le Ministre de l'Instruction publique adresse l'ampliation du décret par lequel le Président de la République approuve l'élection faite par l'Académie de M. Laveran, pour remplir la place laissée vacante dans la section de médecine et chirurgie par le décès de M. Potain.

M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL présente les « Annales célestes du XVIIe siècle de A. C. Pingré, ouvrage publié sous les auspices de l'Académie des sciences par M. G. Bigourdan ; 2° Le tome XII de la 2e série des œuvres complètes d'Augustin Cauchy.

— Sur la parallaxe du soleil, par M. BOUQUET DE LA GRYE.

— Hydrogénation des divers carbures aromatiques. Note de MM. Paul SABATIER et SANDERENS.

Le nickel réduit permet de fixer très facilement à température peu élevée l'hydrogène sur un grand nombre de substances organiques. Par ce procédé on est arrivé à préparer le cyclohexane C^6H^{12} fusion

6°5 : D. 0,7808 + 18° : ébullition 81° sous 775 millimètres. On a obtenu aussi par le même procédé les homologues du cyclohexane.

Le styrolène donne de l'éthylcyclohexane. Ebullition 130°.

Avec les terpènes on obtient différents carbures : le limonène fixe H^4 en donnant du paraméthylméthoéthylcycloxane. Ebullition 169-170° C., le sylvestrène et le terpinène fournissent le même produit. Le menthène fixe H^2 ainsi que le pinène qui engendre un carbure à odeur camphrée bouillant à 160° (corr.) de densité $d°_4$ = 0,862 ; le camphène se comporte comme le pinène en donnant un carbure isomère de celui fourni par le pinène, bouillant à 164-165°, de densité $d°_4$ = 0,849.

Le naphtalène fixe 4H et donne un tétrahydrure bouillant à 205° (corr.) $d°_4$ = 0,9825 ; l'acénaphtène se conduit de la même façon que le naphtalène, il se produit un tétrahydrure liquide bouillant à 254°.

M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la perte qu'elle vient d'éprouver dans la personne de M. Marès, membre correspondant de la section d'économie rurale, décédé à Montpellier le 9 mai 1901.

M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance le compte rendu sommaire du IVe Congrès international de chimie appliquée par MM. Moissan et François Dupont.

— Observations de la comète A (1907) faites à l'observatoire d'Alger (équatorial coudé de 0,318 m. d'ouverture) par MM. Rambaud et Sy.

Sur le spectre de la couronne solaire photographié à Elche (Espagne) pendant l'éclipse totale de soleil du 29 mai 1900.

— Longueurs d'onde de quelques raies du fer. Note de MM. Ch. Fabry et Perot.

— Sur la densité des alliages. Note de M. Edm. Van Aubel.

L'alliage d'antimoine et d'aluminium répondant à la formule Al Sb a pour point de fusion 1078-1080° tandis que l'aluminium et l'antimoine fondent à 660° et 630°. Cette alliage se forme-t-il avec variation de volume ? La détermination de la densité montre qu'il se produit une énorme augmentation de volume dans la formation de cet alliage ; sa densité est 4,2176 à + 16° au lieu de 5,2246 qu'indique la théorie. C'est une exception à la règle de Mathiessen.

— Sur une balance très sensible pouvant servir de galvanomètre, d'électrodynamomètre et d'électromètre absolu. Note de M. Crémieu.

— Sur la réduction du chlorure d'argent par l'hydrogène et réaction inverse. Equilibres véritables. Note de M. Jouniaux.

Si l'on chauffe pendant des temps progressivement croissants des tubes scellés contenant soit de l'argent fin et de l'acide chlorhydrique sec, soit du chlorure d'argent fondu et de l'hydrogène pur, la proportion centésimale d'acide chlorhydrique contenu dans le mélange gazeux tend vers une limite fixe qui dépend de la température de l'expérience. Au-dessous de 500° les limites des deux réactions inverses sont bien distinctes, l'écart observé étant d'autant plus grand que la température considérée est plus basse. Au-dessus de 600°, on arrive à une limite commune aux deux systèmes, et l'expérience démontre que la proportion centésimale d'acide chlorhydrique restant ou formé croît avec la température. A 15° la réduction du chlorure d'argent par l'hydrogène est accompagnée d'une absorption de chaleur de 7 000 calories. Si l'on admet que cette réduction est encore endothermique aux températures des expériences indiquées ci-dessus ; la loi du déplacement d'équilibre par des variations de température se trouve vérifiée. En outre, la pression interne exerce une action sur la formation de l'acide chlorhydrique. Les résultats expérimentaux observés sont aussi en harmonie avec la loi du déplacement de l'équilibre par des variations de pression. Enfin la théorie thermodynamique des phénomènes de double décomposition conduit à cette conclusion que, si l'on attribue à l'hydrogène et à l'acide chlorhydrique les propriétés des gaz parfaits la condition d'équilibre du système étudié peut, sous une même pression initiale et pour une même température initiale de l'hydrogène, se mettre sous la forme

$$\text{Log}\,\frac{v_1(2v_1 + v_3)}{v^2_3} = \frac{a}{\text{T}} + b\,\text{Log}\,\text{T} + c$$

a, b, c, sont des constantes, T la température absolue Log un logarithme népérien v_3 et v_1 les volumes respectifs occupés par H et HCl dans un système porté à la température absolue. On peut facilement déterminer A, B, C, et calculer la chaleur de réduction du chlorure d'argent et l'on trouve 6790 calories + 15°. M. Berthelot avait trouvé 7 000 calories.

— Observations à la note précédente sur la réduction de chlorure d'argent par l'hydrogène ; par M. Berthelot

— M. Berthelot signale que l'argent chauffé à 550° dans une atmosphère d'hydrogène subit une désagrégation avec formation d'un hydrure qui se dissocie à cette température. Cet hydrure et ces états isomériques de l'argent doivent certainement intervenir dans le mécanisme des équilibres qui président à la réaction de l'hydrogène sur le chlorure d'argent.

— Action de l'oxyde mercurique sur les solutions aqueuses des sels métalliques. Note de M. A. Mailhe.

Reprenant les recherches entreprises en 1859 par Rose sur l'action de l'oxyde mercurique sur les solutions des sels métalliques, l'auteur est arrivé aux résultats suivants. Il y aurait en général avec le chlorure métallique formation d'un oxychlorure, ainsi avec le zinc, le nickel, le cobalt, le cuivre on obtient un oxychlorure de ces métaux ; avec le bromure il se produit un sel double. Le sulfate est sans action ; avec le nitrate il y a formation d'un sel basique double.

— M. Duprat, à la Guadeloupe, écrit qu'il a observé le 9 mai 1901, vers 7 heures du soir, une comète (c'est la comète 1901 a) comparable pour l'éclat à une étoile de quatrième grandeur, à queue rectiligne ; le texte était placée près des étoiles π^5 et π^6 d'Orion, l'extrémité de la queue atteignait l'étoile 2 de l'épée d'Orion.

— M. O. Guyon adresse, de Vannes, la description d'un nouveau moteur à vent.

— M. Joly adresse un mémoire sur le « grisou ».

— M. Ridey adresse une note « sur un matériel de sauvetage et d'extinction dans les incendies ».

Séance du 3 juin. — Nouvelles recherches sur la neutralisation de l'acide phosphorique. *Note de* M. Berthelot.

D'après les faits observés dans cette étude, le terme de trois équivalents ne représente pas le terme de saturation de l'acide phosphorique par la chaux ; pas plus d'ailleurs que par la soude, laquelle continue à dégager un peu de chaleur, même au-delà de la proportion de PO^4H^3 + 3 NaHO. De même la baryte. Un composé quadrivalent (Isoklas) a même été observé dans la nature (Gmelin, t. II, p. 364 ; 1886). Ce composé répondrait, d'après ses analogies, à l'oxychlorure de calcium $CaCl^2$ 3CaO et à l'azotate basique de chaux. La baryte donne lieu à des observations parallèles.

— Nouvelles recherches sur les alliages d'or et d'argent et diverses autres matières provenant des tombeaux égyptiens ; par M. Berthelot.

Analyse d'une feuille métallique battue d'un millième de millimètre environ d'épaisseur.

Or = 92,7. Argent, 4,9. Autres matières 2,4.

Analyse de deux petits paquets de feuilles métalliques, désignées sous les noms d'or, d'argent ou électrum, provenant d'un tombeau de la XIe ou XIIe dynastie (XII probablement), découvert à Beschéh et appartenant à une certaine Tahoutina Khouit.

Argent paquet n° 1 : lamelle, 0,002 mm. d'épaisseur en moyenne. Argent, 74,52. Or, 14,94. Platine et autres matières 10,54.

Or jaune du paquet n° 1 : Or : 80,1 ; argent : 20,3.

Or rouge du paquet n° 1 : Or : 78,7 ; argent : 20,9.

Or jaune du paquet n° 2 : Or : 71,3 ; argent : 22,2.

Or rouge plus foncé du paquet n° 2 : Or : 78,2 ; argent : 21,1.

Deux autres produits ont été analysés, l'un a paru être de la colophane et l'autre constitué par des boulettes formées de verre pilé porphyrisé riche en silice associé à un peu de carbonate de chaux. La densité de cette matière a été trouvée égale à 2,60.

Une petite lamelle métallique rouge a donné à l'analyse les résultats suivants : Cuivre : 87,7 ; Etain : trace ; Patine oxydée : 12,3 environ.

Enfin un échantillon de métal chaldéen provenant de la statuette du roi Rim-Sin, datée vers 2200 avant notre ère, a été trouvé constitué par Cuivre : 92,9 ; Sable : 0,2 : Potasse (?) (sans doute patine oxydée) 8,9 ; c'est du cuivre à peu près pur, comme les statuettes plus anciennes de Goudeah et du palais du roi Our-Nina.

— Sur l'analyse magnétique des rayons du radium et du rayonnement secondaire produit par ces rayons. Note de M. H. Becquerel.

— Action physiologique des rayons du radium. Note de MM. H. Becquerel et P. Curie.

Les rayons du radium agissent énergiquement sur la peau ; l'effet produit est analogue à celui qui résulte de l'action des rayons de Röntgen.

— Changement de direction et de vitesse d'un courant d'air qui rencontre des caps de formes diverses. Note de M. Marey.

— Sur l'érosion régressive dans la chaîne des Andes. Note de M. de Lapparent.

— Sur les tellurures d'or et d'argent de la région de Kalgoorlie (Australie occidentale). Note de M. Ad. Carnot.

Parmi les minerais exposés en 1900 par la commission d'Australie occidentale se trouvaient de magnifiques spécimens de tellurures fournis principalement par les champs d'or (Gold Fields) de Coolgardie-Est ou Kalgoorlie situés dans le district de l'Est de la Western Australia. L'échantillon portant le n° 1 provient des mines *Lake View. Consols*. Sa composition moléculaire est représentée par la formule (Au.Ag) Te^2 ; cette formule est celle adoptée pour la Sylvanite d'Offenbanya. Le n° 2 et les suivants proviennent de la mine *Great Boulder Proprietary*. La composition moléculaire de cet échantillon répond à la formule $(Au,Ag,Hg)^2Te^3$. C'est une nouvelle espèce la « Coolgardite ». Le n° 3 a pour formule $(Au,Ag,Hg)^2Te$, elle est la même que celle de la Petzite. L'analyse a donné pour le n° 4 la composition exprimée par la formule $(Au,Ag)Te^2$ qui est celle de la sylvanite, mais le minerai contient plus d'or et un peu de cuivre ; cet échantillon est désigné sous le nom de Calavérite. Enfin le n° 5 se rapproche d'un sesquitellurure $(Au,Ag\ Hg,Cu,Fe,Sb)^2Te^3$ ou plus simplement $(Au,Ag,Hg)^2Te^3$. C'est de la Coolgardite, plus pauvre en argent et plus riche en or et autres métaux.

— Sur les ondes longitudinales et transversales dans les fluides parfaits. Note de M. P. Duhem.

— Contribution à l'étude théorique et expérimentale des veines liquides déformées par des obstacles et à la détermination des lignes d'induction d'un champ magnétique. Note de M. S. Hele Shaw.

— M. Paul Henström soumet au jugement de l'Académie un mémoire « sur l'origine des éléments ».

M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance : Un ouvrage de M. Bigourdan ayant pour titre : « Le système métrique, son établissement et sa propagation graduelle, avec l'histoire des opérations qui ont servi à déterminer le mètre et le kilogramme ».

— Détermination des surfaces qui sont à la fois des surfaces de Joachimstal et des surfaces de Weingarten. Note de M. L. Raffy.

— Observation de la résonnance électrique dans l'air raréfié. Note de M. Albert Turpain.

— Influence de la température sur la force électromotrice d'aimantation. Note de M. René Paillot.

La force électromotrice d'aimantation du fer doux augmente avec la température ; 2° La variation de la force électromotrice d'aimantation du fer doux avec la température est d'autant plus grande que le champ est plus intense ; 3° La force électromotrice d'aimantation du bismuth diminue avec l'élévation de température.

— De l'action des rayons X sur les conducteurs et sur les isolants. Note de M. Semenow.

L'ionisation de l'air par les rayons de Röntgen n'est pas la cause unique de la décharge des conducteurs chargés ; le verre se polarise sous l'influence des rayons X. Telles sont les conclusions de cette note.

— Sur les alliages d'aluminium. Combinaisons de l'aluminium et du molybdène. Note de M. Léon Guillet.

Lorsque l'on réduit l'acide molybdique par un excès plus ou moins grand d'aluminium on obtient, suivant les proportions d'acide molybdique des cristaux filiformes ou lamellaires. L'analyse de ces cristaux a donné les résultats suivants :

Cristaux lamellaires correspondant à la formule Al^4Mo.

Molybdène	47,56	47,54
Aluminium	52,06	53,23
	99,62	100,77

Cristaux fileformés répondant à la formule AlMo

Molybdène	77,95
Aluminium	22,16
	100,11

Cristaux en rognons répondant à la formule Al^7Mo

Molybdène	33,25	33,17
Aluminium	66,57	66,40
	99,82	99,57

— Sur les alliages d'aluminium et de magnésium. Note de M. Boudouard.

Cette note a pour objet l'étude de la fusibilité des alliages d'aluminium et de magnésium. Si l'on construit une courbe en portant en abscisse les proportions en poids d'aluminium et en ordonnées les températures, on remarque que cette courbe présente deux maxima (455° ot 462°) et trois maxima (356°, 445° et 432°) ; entre les proportions de 10 et 20 °/₀ d'aluminium la courbe est sensiblement parallèle à l'axe des abscisses. Les deux points maxima mettent en évidence l'existence de deux combinaisons définies d'aluminium et de magnésium : $AlMg^2$ et AlMg. Au point de vue de la malléabilité les seuls alliages contenant de 0 à 15 °/₀ soit d'aluminium, soit de magnésium pourraient devenir intéressants. La fragilité augmente progressivement avec l'addition de magnésium pour devenir maxima pour des proportions de 50Al ; 50Mg ; cet alliage se brise entre les doigts et peut se pulvériser au mortier de porcelaine ; au-delà la fragilité diminue à mesure que le magnésium augmente.

— Sur la structure cellulaire de quelques métaux. Note de M. G. Cartaud.

MM. Ormond et Wœrth ont appelé *cellules* les *grains* polyédriques qui résultent dans les métaux, et notamment dans le fer, de la limitation mutuelle des individus cristallins développés à partir de certains centres indépendants de cristallisation. La structure cellulaire paraît être la structure nouvelle normale des corps amorphes ; dans les corps cristallisés, elle se combine à la structure cristalline et peut même lui être superposée ; même dans de gros cristaux cubiques de fer, l'attaque par l'acide azotique met en évidence des cellules sur la face du cube.

— Acidimétrie de l'acide phosphorique par la baryte, la strontiane et la chaux. Note de M. J. Cavalier.

En résumé, il résulte de cette note que l'emploi de la baryte, de la strontiane et de la chaux pour doser par acidimétrie l'acide phosphorique est incertain, quel que soit l'indicateur, phtaléine ou méthylorange employé. Il faut, pour que les résultats soient sûrs, que le précipité tribasique formé ait le temps de se transformer totalement en composé cristallisé, alors le virage est net.

— Sur l'alumine contenue dans les eaux minérales. Note de M. P. Parmentier.

La présence de l'alumine n'a été signalée ni dans les eaux du puits Chomel ni dans celles de la source Grande-Grille. Or, on a constaté dernièrement l'existence de dépôts ocracés alumineux dans les eaux précitées. L'étude faite dans le but de déterminer si ce précipité alumineux provenait uniquement de la déperdition d'acide carbonique a permis de conclure qu'il était dû au moins en partie aux infiltrations d'eaux chargées de chaux et dues à des bétonnages récents.

— Action du bromure d'isobutylène sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium. Note de M. F. Bodroux.

En faisant réagir le bromure d'isobutylène sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium on obtient un butyle benzène. C'est un carbure liquide incolore, d'odeur agréable, passant à 171-173° sous 750 millimètres. En même temps il se produit un autre hydrocarbure liquide jaunâtre à fluorescence bleue ; bouillant à 284-287° sous 750 millimètres D = 0,984 à 15°. C'est le phényle 1-diméthyle 2-éthane-phényle. Ce dernier carbure donne, sous l'influence de bromure d'aluminium : 1° un bromure cristallisé en prismes fusibles à 216-217° répondant à la formule C^6Br^5 — $C^4H^5Br^4$; 2° l'hexabromobenzène fusible à 316° ; ce qui confirme la constitution qui lui a été attribuée. Le phényle 1-diméthyle 2-éthane phényle, en se détruisant partiellement sous l'influence de $AlCl^3$ donne naissance au phényle-1 méthyle-2 propane qui n'est autre que le butylebenzène signalé plus haut bouillant à 171-173°.

— Action des éthers alcoylmaloniques sur les chlorures diazoïques. Note de M. Favrel.

Les éthers alcoylmaloniques réagissent sur les chlorures diazoïques comme les éthers cyanacétiques substitués ; mais, tandis que ces derniers fournissent les hydrazones nitriles pyruviques, les premiers donnent les acides correspondants ou leurs éthers.

— Sur un nouveau mode de décomposition des dérivés bisulfitiques. Note de MM. Freundler et Bunet.

On peut régénérer les aldéhydes de leurs combinaisons bisulfitiques par les azotites. Ainsi 100 gr.,

de combinaison bisulfitique (1/2 molécule) ont été chauffés avec une solution de 18 grammes d'azotite de soude (1/4 molécule) dans 250 centimètres cubes d'eau. On a obtenu 90 % du rendement théorique. Cette décomposition n'est pas due seulement à l'alcalinité des azotites, puisque d'autres sels à réaction alcaline se sont montrés inactifs. La réaction est analogue à celle d'un azotite sur un pyrosulfite.

— Sur les produits secondaires formés dans l'action de l'acide sulfurique sur le charbon de bois. Note de M. Verneuil.

Les acides que l'on isole le plus aisément des résidus de l'attaque du charbon de bois par l'acide sulfurique sont l'acide mellique et l'acide benzène pentacarbonique. Ce dernier est d'abord phosphorescent, mais après plusieurs purifications par transformation en sel de plomb la phosphorescence disparaît. On peut encore isoler de l'acide pyromellique. Enfin si l'on compare la composition du charbon de bois qui a servi à la préparation de ces divers acides, on conclut que c'est le produit de la pyrogénation incomplète de la matière organique qui a formé le charbon de bois qui donne naissance aux divers produits trouvés dans le résidu de l'attaque par SO^4H^2. En effet, si on fait réagir le même acide sur du charbon porté au rouge blanc, l'attaque est beaucoup plus lente et plus difficile ; le liquide ne se colore pas ; on ne retrouve dans le résidu ni acide mellique ni acide phénepentaméthyloïque.

— Sur une nouvelle grégarine parasite des Pinnothères des Moules. Note de M. Louis Léger.

— Sur les cils des Eténophores et les insertions ciliaires en général. Note de M. P. Vignon.

— Recherches expérimentales sur la respiration des Annélides. Etude du Spirographis Spallanzanii. Note de M. Bounhiol.

— Glandes défensives ou odorantes des Blattes. Note de M. L. Bordas.

— Sur l'existence de laticifères à contenu spécial dans les Fusains. Note de M. Col.

— Sur la structure des rejets chez les végétaux ligneux. Note de M. Marcel Dubard.

— Sur la proportion de l'eau comparée à l'aoûtement des végétaux ligneux. Note de M. Kœvessi.

En résumé : 1° la forme d'un arbre ainsi que l'emplacement de ses branches florifères sont, en majeure partie, déterminés par des conditions relatives à l'aoûtement ; 2° le degré d'aoûtement des branches et, par suite, le nombre des fleurs et des fruits de l'année suivante est plus grand quand la quantité d'eau que reçoit la plante est moins considérable.

— Sur l'électrolyse des tissus animaux. Note de M. Edouard Branly.

— Les origines de l'iode de l'organisme. Cycle biologique de ce métalloïde. Note de M. Bourcet.

L'iode de l'organisme provient des aliments, de l'eau, etc.

— Procédé de préparation des levures basses de brasserie fermentant à haute température. Note de M. Georges Jacquemin.

On arrive à obtenir après un grand nombre de générations un ferment qui évolue facilement en moût acide à une température supérieure à 25°, si, pendant des cultures successives, on a soin de relever progressivement la température en même temps que l'acidité du milieu augmenté.

— Les otolithes et l'audition. Note de M. Pierre Bonnier.

— Un cas de trichospone (piedra nostras) observé en France. Note de M. Paul Veullemin.

— Sur l'orage du 29 mai 1901. Note de Joseph Jaubert.

Séance du 10 juin. — Etudes sur la neutralisation. Sur le titrage à l'aide des colorants des acides et des alcalis à fonction complexe par M. Berthelot. Dans cette note l'auteur compare les résultats obtenus avec des acides et des alcalis à fonction complexe dans le titrage de ces composés en présence de phénolphtaléine, de méthylorange, de bleu C_4B et de tournesol.

— Mise en équation des phénomènes de convection calorifique et aperçu sur le pouvoir refroidissant des fluides, par M. J. Boussinesq.

— Sur la série de Bernouilli. Note de M. Mittag-Lœffler.

— Sur les intégrales eulériennes incomplètes de deuxième espèce et les intégrales définies des fonctions précédentes Note de M. E. Vallier.

MM. Fouqué, Bouquet de la Grye, Darboux, Berthelot, Bouchard, Janssen, Poincaré, Grandidier, Laussedat, Roux, Moissan, sont nommés membres de la Commission chargée de décerner le prix Lecomte.

M. le Secrétaire perpétuel présente le compte rendu de la première Assemblée générale de l'Association internationale des Académies « première Assemblée générale tenue à Paris du 16 au 20 avril 1901, sous la direction de l'Académie des sciences de l'Institut de France ».

La Société des Amis des sciences physiques et mathématiques de Poltava invite l'Académie à s'associer à la célébration du centenaire de la naissance de Michel Ostrogradsky, qui aura lieu à Poltava le 12/25 septembre 1901.

— Sur le domaine de convergence de l'intégrale infinie $\int_0^\infty F(ax)e^{-a}da$. Note de M. Phragmien.

— Sur un invariant remarquable de certaines transformations réalisées par des appareils enregistreurs. Note de M. Rabut.

— Lois de Gay-Lussac et dissociation des composés gazeux. Note de M. Ponsot.

Voici les diverses conclusions de cette note : Lorsque l'équilibre est indépendant de la pression, il l'est aussi de la température et réciproquement. Lorsque l'équilibre est déplacé par des variations de température, il l'est aussi par des variations de pression et réciproquement. — L'un des deux systèmes tend à remplacer entièrement l'autre quand N (volume) tend vers l'infini, et par suite aussi quand T (température) tend vers l'infini. — La dissociation tend à être entière pour V ou T infini. — Le volume d'un composé gazeux dissociable est plus petit que le volume du mélange de ses composants séparés par la dissociation. — La loi d'Avogadro n'est pas une loi limite.

— Vibrations produites dans un fil à l'aide d'une machine à influence. Note de M. Negreano.

— Sur un voltamètre disjoncteur des courants. Note de M. Pollak.

— Sur un grisoumètre électrique. Note de M. G. Léon.

— Sur la vérification expérimentale d'une loi de mécanique chimique. Note de M. H. Pélabon.

L'étude de l'action de l'hydrogène sur le sulfure de mercure et la réaction inverse du gaz sulfhydrique sur le mercure conduisent à un système qui renferme quatre corps volatils. On obtient donc la relation suivante :

$$\text{Log}\,\frac{p_1^{2v}p_2^{2v}}{p_3^{2v}p_4^{2v}} = F(T)$$

$2v$ est le volume occupé par toutes les molécules des corps composés et des corps simples ; le symbole Log désigne un logarithme népérien. Si aucune des pressions n'est nulle on peut écrire simplement

$$\frac{p_1p_2}{p_3p_4} = S(T).$$

Cette formule a été soumise au contrôle de l'expérience et l'on a trouvé des nombres qui concordaient assez généralement avec ceux calculés d'après la dite formule.

— Action d'un hydrate métallique sur les solutions des sels des autres métaux. Sels basiques à deux métaux. Note de M. Recoura.

Si l'on étudie l'action de l'hydrate de cuivre, par exemple, sur une série de sels on arrive aux résultats suivants. A l'ébullition l'hydrate cuivrique se combine à tous les sulfates étudiés (sulfate de zinc, de cadmium, de manganèse, de cobalt de. cuivre) le sulfate de nickel excepté pour donner des composés $3CuO,(MOSO^3)$ correspondant au sulfate $3CuO\ (CuOSO^3)$ qui se produit en mettant une solution de $CuSO^4$ en contact avec de l'hydrate de cuivre. Les sels basiques doubles préparés à froid ont toujours une composition différente de celle des sels préparés à chaud ; ils sont plus basiques, c'est-à-dire qu'ils contiennent plus d'hydrate pour le même poids de sel.

— Sur les éthers imidodithiocarboniques $RAz = C\ (SR')^2$. Note de M. Marcel Delépine.

On peut facilement obtenir des éthers imidothiocarboniques substitués en faisant réagir le sulfure de carbone, puis un iodure sur une amine primaire. Ces éthers donnent par oxydation des acides sulfoniques et une amine, tandis que le carbone central disparaît. Par hydrogénation ils donnent une amine secondaire et un mercaptide de sodium, l'hydrogénation ayant lieu par Na en solution alcoolique. Les sels de mercure, de platine et d'argent donnent des réactions soit d'addition, soit de dédoublement si le contact est prolongé.

— Sur les érythrites actives. Note de MM. Maquenne et Bertrand.

Les deux érythrites, l'une obtenue en partant du xylose $\frac{2.4}{3}$ 5 la l-érythrite, l'autre la d-érythrite provenant de l'hydrogénation de l'érythrulose représentent bien les antipodes optiques de l'érythrite active. Celle obtenue avec l'érythrulose répond à l'acide tartrique ordinaire et doit être rangée dans la série droite ; l'autre appartient à la série gauche, elle est en relation avec l'acide tartrique gauche.

— Etude d'un densimètre destiné à la détermination de la valeur boulangère des farines de blé. Note de M. Fleurent.

— Analyse de quelques traxitens du bassin de Vichy. Note de MM. C. Girard et Bordas.

— Sur le gabbro à olivine du Kosswinsky-Kamen (Oural). Note de MM. Duparc et Pearce.

— Sur le rôle des oscillations eustatiques du niveau de base dans la formation des systèmes de terrasse de quelques vallées. Note de M. de Lamothe.

— Sur la morphologie des éléments sexuels chez les Grégarines Stylorhynchides. Note de M. Louis Léger.

— Sur la présence constante d'un stade grégariniforme chez l'hématozoaire du paludisme. Note de M. A. Billet.

— Nouvelles observations sur la parthénogenèse des Oursins. Note de M. Viguier.

— Sur l'emploi de l'acide silicotungstique comme réactif des alcaloïdes de l'urine Variations de l'azote alcaloïdique. Note de M. Guillemard.

Cette méthode, qui n'est qu'une variante de celle de Pœhl, ne nous paraît pas exempte d'erreurs et fort sujette à caution.

— Sur les otolithes de la grenouille. Note de M. Marage.

— Sur une méthode de recherche du bacille typhique. Note de M. R. Cambier.

Cette méthode est basée sur la rapidité avec laquelle le bacille typhique traverse une cloison poreuse. Ce qui permet de le séparer des autres agents avec lesquels il peut se trouver dans le produit à examiner.

— Six mois d'observations météorologiques à Quito. Note de M. Gonnessiat.

— M. Nodon adresse la description d'un « trieur de phases électrolytiques pour courants alternatifs ».

— M. Marcellin Langlois adresse un mémoire ayant pour titre : « Recherches sur la constitution des éléments, le glucinium ».

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES DU COMITÉ DE CHIMIE

Séance du 17 avril 1901.

Le secrétaire fait part de la mort de M. Albert Pabst, ancien chimiste attaché au laboratoire municipal de Paris, originaire de Colmar, qui avait conservé en Alsace de nombreuses amitiés et était lié avec plusieurs de nos collègues. Il n'a pas oublié la Société industrielle à laquelle il a légué sa balance de précision et différents appareils de physique et de photographie. Le comité adresse à sa famille l'expression de tous les regrets que lui occasionne cette mort prématurée.

Le *Moniteur scientifique*, qui a compté Pabst parmi ses collaborateurs, ne peut que joindre ses regrets à ceux de la Société industrielle de Mulhouse. Mais il doit faire remarquer l'abstention scandaleuse du Laboratoire municipal qui, après avoir exploité A. Pabst pendant quinze ans de sa vie, le laisse partir sans apporter aux journaux scientifiques, sans adresser aux sociétés savantes une courte notice sur ce collaborateur infatigable qu'il a vu à l'œuvre et dont il devait être capable d'énumérer au moins les nombreuses recherches, les publications scientifiques faites par lui dans ce laboratoire qui lui doit, ainsi qu'à Dupré, son organisation primitive. Le Laboratoire municipal n'est cependant pas chiche de raser les journaux avec ses éternelles analyses de confitures et autres marmelades assaisonnées d'explosifs qui ne sont nullement de son ressort mais font bien pour la galerie et beaucoup de bruit dans les journaux. Et quand il s'agit d'une des chevilles ouvrières de la première heure, plus personne, silence dans les rangs, et il faut aller trouver dans un procès-verbal de la Société industrielle de Mulhouse, quelques mots d'adieu pour cet excellent chimiste d'une grande valeur scientifique et dont l'indépendance n'avait d'égale que l'honnêteté.

Rectifications à l'épreuve du procès-verbal de la séance du 10 avril 1901 :

1° Dans le corps du procès-verbal (en épreuves) dans l'article qui concerne l'affaiblissement du coton par les acides, travail de M. Albert Scheurer, il est question de *l'acide cyanique*. C'est *sulfocyanique* qu'il faut lire.

2° Dans le titre « Enlevages blanc, soude, glucose, glycérine et sel d'étain sur unis teints en colorants *azoïques basiques*, il faut lire : « azoïques *ou* basiques », même rectification dans le corps du procès-verbal.

Réserve sous rouge de paranitraniline, par M. A. Tigerstedt, à Serpouchoff. — La marchandise blanchie est plaquée en β-naphtol et sel d'antimoine; ainsi préparée, elle supporte un court vaporisage.

On imprime sur cette préparation :

Un blanc épaissi à l'amidon, adraganthe et british gum, et contenant par kilogramme 30 grammes bisulfite 36° Bé, 12 grammes soude caustique 36° Bé et 35 grammes glycérine ;

Un bleu au bisulfite de chrome (bleu dauphin Bayer) ;

Un jaune au bisulfite de chrome (jaune solide au chrome de Berlin).

Après impression, on passe au Mather-Platt, 1 1/2 — 2' et puis en diazo.

Le blanc est très supérieur à celui que donne le sel d'étain. Les lavages peuvent se faire en boyau. Les couleurs résistent bien au chlore.

On peut, pour le jaune, ajouter à la solution de naphtol un aluminate alcalin.

Deuxième procédé. — On peut également ajouter au blanc de l'albumine et une couleur basique, par exemple l'auramine pour le jaune. Ce procédé est identique à celui qu'a décrit M. A. Brand pour l'enlevage sur bistre de manganèse. Je l'applique au rouge de paranitraniline non développé.

Troisième procédé. — On introduit dans le blanc des couleurs diamines avec ou sans albumine, avec un peu de bisulfite de chrome, pour communiquer aux couleurs une meilleure solidité à la lumière et au lavage.

L'examen de ce pli est confié à M. Grosheintz.

Flambage des tissus, système Binder. — Les comités de chimie et de mécanique ont nommé, en juin 1898, une commission chargée d'étudier le nouveau système de flambage proposé par M. Binder. M. Lévy-Spira, membre de la commission, a fait sur cette question une étude très étendue et très consciencieuse. Les autres membres de la commission, n'ayant apporté aucun contingent personnel à ce travail, ont demandé à la Société industrielle, tout en approuvant sans réserves les conclusions de M. Lévy, de faire figurer cette étude au Bulletin sous le nom seul de son auteur.

Tables des matières des séances du comité. — M. Albert Scheurer présente au comité la table qu'il a dressée, des matières dont le comité de chimie s'est occupé, de 1866 à 1900.

L'impression de ces tables est votée.

Procédé pour reconnaitre la charge de la soie. — M. Romann décrit un procédé permettant de reconnaître facilement la charge de la soie, devenue d'un usage à peu près général ; les plus usitées sont celles à l'étain, à l'albumine et au tannin.

Les deux premières se reconnaissent par la teinture en alizarine avec addition de craie. La soie non chargée devient légèrement rosée ; chargée à l'étain, la soie prend une nuance orangée ; chargée à l'alumine, une nuance rougeâtre ; chargée à l'alumine et à l'étain, un ton intermédiaire, variable suivant les proportions d'alumine et d'étain en présence. La charge au tannin se reconnait au moyen d'un sel ferrique qui donne la réaction connue.

L'impression de cette note au Bulletin est votée.

Pli cacheté de MM. Binder et Sunder. — Le rapporteur, M. Baumann, conclut à l'impression du pli ainsi que du rapport. — Adopté.

Rapport de M. Dardel. — M. Dardel a fait au comité de commerce un rapport sur l'opportunité de l'adhésion de l'Allemagne à la convention internationale des brevets. Ce rapport, approuvé par le comité de commerce, est soumis à l'appréciation du comité de chimie avant sa publication. Le comité de chimie en adopte sans réserves les conclusions, jugeant que l'entrée de l'Allemagne dans la convention est désirable à tous les points de vue.

Demi-réserve au phosphate de chrome sur oxyde de chrome à teindre. — M. Cam. Schœn propose l'impression au Bulletin du pli, ainsi que de son rapport. — Adopté.

Séance du 15 mai 1901.

Gallocyanine. — Un travail très étendu, et accompagné de nombreux échantillons, sur les gallocyanines et leurs applications est soumis à l'appréciation du comité par son auteur, M. Charles Vaucher.

Le comité prie M. Nœlting de faire un rapport sur cette étude.

M. Buckowiecki, dans une lettre adressée au président de la Société industrielle, proteste contre la décision prise par le comité de chimie, au sujet de son pli cacheté n° 211, déposé aux archives, sur la proposition de M. Grosheintz.

Celui-ci fait remarquer que M. Buckowiecki s'attache maintenant à des points de détails, au lieu de prouver la validité et la priorité de son procédé ; qu'il reconnaît cependant que l'idée première d'enlevage sur bleu d'indoïne appartient bien à M. P. Wilhelm, qui imprimait sur ce bleu une couleur composée de dextrine, glycérine et soude caustique.

L'emploi du stannite de soude avait été préconisé déjà par J. Brand en 1898, comme rongeant sur rouge de paranitraniline.

M. Buckowiecki dit que M. Brand ne mentionne le stannite de soude que comme rongeant sur rouge de para, et ne cite pas les bleus d'indoïne et oxamine.

Le comité de chimie n'a jamais admis en principe qu'un pli cacheté puisse autoriser la revendication de procédés connus, appliqués simplement à une nouvelle matière colorante.

Le comité se rallie à cette manière de voir du rapporteur et vote définitivement le dépôt du pli aux archives.

Exposition universelle. Rapport de M. Dépierre. — M. Dépierre donne lecture de son rapport sur l'Exposition de 1900. Il offre à la Société industrielle, pour le Musée, une collection d'étoffes imprimées de diverses provenances, entre autres des reproductions très réussies de tissus de différentes époques exécutées par la maison Besselièvre, des impressions japonaises, etc. Le comité lui adresse des remerciements.

Il attire aussi l'attention des assistants sur des panneaux de toute beauté offerts à la Société industrielle, par M. Charles Steiner, de Ribeauvillé.

Ces panneaux japonais, dessinés par M. Arthur Martin, ont figuré à l'Exposition de 1900 dans la vitrine de la maison Steiner. Ce sont de grands sujets à personnages, fond rouge turc, avec enlevages à la cuve décolorante et rehaussés d'or, dont la fabrication est des plus remarquables. On y trouve l'ancienne fabrication classique associée à des ressources nouvelles qui lui donnent une physionomie inconnue jusqu'à ce jour.

L'impression du rapport de M. Dépierre est votée.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE ROUEN

Dans la séance du 18 janvier 1901, M. Le Roy a donné lecture d'une proposition ainsi rédigée :

« Il y aura cent ans qu'un chimiste industriel de génie, le rouennais Edouard Adam, concevait et inventait le premier *appareil à rectification continue*.

« Rouen, sa ville natale, n'a jamais eu l'occasion de glorifier, selon ses mérites, ce bienfaiteur de l'industrie, mort en 1808, ruiné et désespéré.

« L'éminent professeur et chimiste Girardin, dès 1836, a protesté contre cet oubli.

« Notre collègue, M. André Dubosc, vous le soulignait éloquemment dans son intéressante notice sur l'alcool, lue au cours du Congrès des chimistes de sucrerie et de distillerie, tenu à Rouen l'an dernier.

« Considérant que la présente année amène l'anniversaire centennal de la découverte d'Edouard Adam ; considérant, d'autre part, que le Congrès des Sociétés savantes techniques et industrielles organisé cette année par la Société industrielle, présente une occasion exceptionnelle,

« ... J'ai l'honneur de proposer au Comité de chimie de convier la Société industrielle à prendre l'initiative d'une souscription internationale destinée à ériger dans Rouen un monument commémoratif centennal à Edouard Adam. »

La proposition est adoptée à l'unanimité des membres présents et un comité d'organisation formé.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-CINQUIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XV[e] — II[e] PARTIE

Livraison 716 — AOUT — Année 1901

REVUE DE PHOTOGRAPHIE

Par **M. A. Granger.**

I. — Préparations sensibles

Emulsion panchromatique pour la photographie des couleurs [1]. Le rouge de glycine est un excellent sensibilisateur pour le rouge. Introduit dans les émulsions sans grains comme celles indiquées pour le procédé de Lippmann pour la reproduction des couleurs, il permet de reproduire correctement les couleurs du spectre ainsi que les couleurs mélangées.

Le professeur Valenta indique la solution sensibilisatrice suivante pour 100 centimètres cubes d'émulsion :

Solution alcoolique de cyanine à $\frac{1}{590}$	3 centimètres cubes
» » d'érythrosine à $\frac{1}{500}$	2 » »
» » de rouge de glycérine saturée. .	10 » »

On commence par refroidir l'émulsion dans la glace et, lorsqu'elle est prise en gelée, on la divise en menus fragments et on la lave. On ajoute alors la solution.

Il ne faut pas laisser la température s'élever au voisinage de 40°, si elle dépassait ce point le résultat serait compris, aussi doit-on faire l'addition de liqueur sensibilisatrice sur une masse dont la température ne soit pas supérieure à 10°. Un dégagement de chaleur notable a lieu dès que les matières sont au contact. L'émulsion, lavée à nouveau, peut se conserver. Abandonnée au repos, sans lavage préalable, elle subit la maturation mais perd alors sa transparence.

Photographie sur marbre. — La surface du marbre est seulement dégrossie. On étend alors sur le marbre ainsi préparé une couche d'un mélange ainsi composé :

Benzine	500
Essence de térébenthine	500
Bitume de Judée.	50
Cire vierge.	5

Une fois la préparation séchée, on la recouvre d'un cliché et on l'expose au soleil. On peut compter sur une pose moyenne de 20 minutes. Le développement se fait en lavant à l'essence ; ce réactif dissout le vernis non isolé. On voit l'image apparaître peu à peu. On arrête le développement en lavant l'épreuve à l'eau.

Si l'on soumet alors à l'action d'une liqueur tinctoriale, telle qu'une solution alcoolique de bleu de Prusse, de rouge d'éosine, etc. on a une image colorée, déterminée par les réserves créées par le vernis.

Une fois la couleur bien entrée dans le marbre, il n'y a plus qu'à enlever le vernis. On peut alors polir la surface ; l'image est transparente, profonde et nacrée.

Nouveau système de tirage des épreuves. — M. Benham [2] a imaginé un procédé dont nous allons donner la description :

On fait la dissolution :

Bichromate de potassium.	15
Sulfate de cuivre	7
Eau	125

(1) *Bull. Soc. Franc. Phot.*, 1900, 517. — (2) *British Journal of photographie*, fév. 1900.

Ce liquide filtré se conserve indéfiniment. On verse cette solution dans un verre et on l'étend sur du papier à l'aide d'un pinceau. Le meilleur papier à employer est le papier épais pour l'imprimerie, de bonne qualité et à surface lisse. Cette préparation du papier sensible doit se faire à l'abri du jour. On recommande pour cette opération de fixer le papier sur une planche et de passer la couche en commençant par le haut et en maintenant le pinceau toujours gonflé de liquide. Ce mode de faire est supérieur au flottage.

On éponge le bord inférieur et l'on fait sécher le plus rapidement possible près du feu. Le succès dépend de la rapidité du chauffage ou du séchage. On imprime alors dans le châssis-presse à la lumière diffuse. L'image est à point quand les détails sont très venus ; les ombres sont marron foncé, les blancs sont jaunes.

On fixe à l'eau alunée pendant 10 minutes.

On développe alors, au grand jour, avec du pyrogallol. On lave à l'eau courante et l'épreuve est terminée. Ce procédé mérite d'être étudié et expérimenté.

Emulsion pour diapositives [1]; par A. Blanc. On lave les verres qui doivent recevoir l'émulsion à l'eau chaude, puis on les passe dans une solution de bichromate de potassium acidulée par l'acide sulfurique et on les rince à l'eau.

L'émulsion se prépare ainsi :

A.	Gélatine gonflée dans l'eau, lavée et épongée	10 grammes
	Chlorure d'ammonium	3 »
	Bromure d'ammonium	3 »
	Eau distillée	20 »
B.	Azotate d'argent cristallisé	9 grammes
	Eau distillée	40 »

On porte au bain-marie les deux liqueurs, puis on verse B dans A d'un seul coup en remuant. Cette opération doit se faire dans le cabinet noir.

Pour préparer la gélatine gonflée on a pesé au préalable 14 grammes de bonne gélatine que l'on a plongée dans l'eau et rincée à plusieurs eaux. Il reste un excès de cette substance ; une fois le mélange opéré on ajoute le restant de la gélatine.

Par refroidissement l'émulsion se fige, on la recouvre alors d'un peu d'alcool et on la laisse en repos pendant au moins huit jours. Après ce laps de temps on lave l'émulsion, on l'égoutte et la laisse séjourner pendant 24 heures dans 30 centimètres cubes d'alcool. On fait égoutter une seconde fois l'émulsion, on la lave *à une eau*, puis on la fond et on l'applique sur les plaques. Les quantités indiquées ci-dessus suffisent pour recouvrir 5 douzaines de plaques 6,5 × 9.

Préparation d'un papier simili platine. — D'après le *Bulletin de l'Association Belge de photographie* [1] on peut préparer un papier satisfaisant par le procédé indiqué par M. Van Loo.

On fait les trois solutions suivantes :

A.	Oxalate ferrique	15
	Acide oxalique	3
	Azotate d'argent	3
	Eau	100
B.	Borax	60
	Tartrate de sodium	60
	Eau	1000
C.	Acide citrique	10
	Chlorure de sodium	10
	Chloroplatinite de potassium	1
	Eau	1000

La liqueur A est le sensibilisateur. On l'applique sur le papier comme à l'ordinaire. On l'expose à la lumière jusqu'à ce que l'on distingue bien l'image sur la couche.

On immerge alors l'épreuve dans la solution B, après l'avoir additionnée de quelques gouttes d'une solution de bichromate de potassium à 5 %. Suivant l'importance de cette addition, la tonalité de l'épreuve sera faible ou vigoureuse. Avec peu de bichromate, les contrastes sont mous et l'image est grise; avec une addition exagérée de ce dernier sel, l'image devient dure et heurtée. Il y a là un moyen de tirer un parti convenable de clichés de valeurs diverses une fois que l'on s'est familiarisé avec le procédé. L'épreuve se développe dans le bain ; au bout de quelques minutes, elle est complètement venue. On la lave à l'eau courante, puis on la fait séjourner dans le bain C. On arrête l'action de cette solution quand on est arrivé au ton désiré.

Il n'y a plus qu'à soumettre l'image à un fixage qui s'opère dans une solution d'ammoniaque étendue de 50 fois son volume d'eau.

---

(1) *Bull. Soc. Franc. Phot.*, 1900, 28. — (2) *Bull. Soc. Franc. Phot.*, 1900, 109.

II. — Développateurs

Développement et fixage des plaques au bromure d'argent dans une seule solution ; par Hannecke (²). C'est un fait reconnu maintenant que certains développateurs, comme le métol ou l'orthol, peuvent supporter sans inconvénient l'addition d'une petite quantité d'hyposulfite de sodium. Il résulte de cette manière d'opérer une plus grande clarté que d'ordinaire dans le négatif. La pyrocatéchine, mélangée à une quantité suffisante d'hyposulfite pour le fixage, conserve ses propriétés réductrices ce qui n'a pas lieu avec les révélateurs précédents. Il est nécessaire pour la réussite de l'opération que le développement ait lieu rapidement et clairement. Les révélateurs qui sont composés avec des alcalis libres, potasse ou soude possèdent une grande énergie mais c'est avec la pyrocatéchine seule que l'on peut mener à bien l'opération, car avec d'autres réducteurs l'action du fixateur se fait sentir avant celle du développateur. La présence d'alcalis présente des inconvénients bien connus, elle tend à produire le détachement de la pellicule du verre. Vogel a remarqué pourtant qu'il n'était pas nécessaire d'exagérer la quantité de potasse à introduire dans la constitution du bain de développement et qu'un bain ne renfermant que la quantité justement nécessaire pour la formation du sel dipotassique suffisait amplement. Une réduction extrêmement rapide peut avoir lieu en diminuant même la quantité d'alcali. Le bain suivant est très convenable ; on doit l'utiliser dilué d'eau :

I.	Pyrocatéchine	7
	Potasse caustique	7
	Sulfite de sodium cristallisé	30
	Eau	75

Les résultats sont excellents. Il faut remarquer pourtant que toutes les plaques ne sont pas identiques et que certaines marques se fixeront lentement ; il y aura a tenir compte de ce fait dans la composition du bain combiné.

On peut former le bain avec :

II.	Solution I	12 centimètres cubes
	Hyposulfite à 20 %.	20 » »
	Eau	30 » »

Les proportions sont variables, comme nous l'avons fait observer avec les différentes marques. La solution combinée ne peut pas servir un grand nombre de fois sans inconvénient ; elle peut être employée deux fois en moyenne.

III. — Renforçateurs, Réducteurs

Renforcement des positifs pour projection. — Quand une épreuve diapositive manque de vigueur, soit par suite d'un développement incomplet, soit par suite d'un manque d'exposition, il est difficile de remédier à cet inconvénient par renforcement. Les procédés ordinairement utilisés pour les clichés empâtent les détails et assombrissent les lumières ; en général, la conclusion du renforcement est la perte de l'épreuve qui de trop pâle est devenue trop opaque et par suite inutilisable. En opérant comme l'indique le bulletin de l'association belge de photographie d'après un journal photographique américain (¹) on n'aurait pas à redouter de pareils accidents. Les positifs à *ton chaud* peuvent être renforcés dans une solution de :

Acide citrique	3 grammes
Pyrogallol	1,25 »
Solution d'azotate d'argent	2,5 cent. cubes
Eau	100 » »

Renforcement des épreuves au platine. — Les épreuves sont plongées dans un bain contenant :

Solution saturée à froid d'acide gallique	50 cent. cubes
Solution d'azotate d'argent	2 » »
Eau	50 » »
Acide acétique cristallisable	15 gouttes

elles y séjournent jusqu'au moment où elles ont pris l'intensité nécessaire. On les lave ensuite dans l'eau acidulée par l'acide acétique et on renouvelle trois fois ce traitement. On les traite alors par une solution renfermant :

Chlorure d'or et de potassium	1 gramme
Acide phosphorique en solution	17 cent. cubes
Eau	600 » »

Le ton noircit. Si le bain d'or est dilué, il vire au brun et au rouge. Il n'y a plus qu'à rincer convenablement les images.

(1) *Saint Louis and Canadian Photographer* 1900.

Réducteur pour les épreuves sur papier au bromure d'argent ; par Von Ianke. Quand on essaie de dégrader ou d'éclaircir certaines portions d'une épreuve obtenue sur papier au gélatino-bromure d'argent, il est difficile de ne pas avoir sur les bords des plages, dépouillées d'argent réduit, des teintes brunes qui sont d'un effet désastreux. Au lieu d'employer pour la réduction la solution ordinaire d'hyposulfite de sodium et de ferrycianure de potassium, on peut se servir d'autres substances, telles que l'iode ou la thiocarbamide, qui ne sont pas sujettes à cet inconvénient.

On prendra par exemple :

Iodure de potassium	0,650
Iode	0,065
Eau	7

et on étendra 1 partie de la solution de 100 parties d'eau. L'image, plongée dans ce blanc ou enduite de liqueur à l'aide d'un pinceau, blanchit ; on la passe alors à l'hyposulfite.

L'autre réducteur est celui que l'auteur préfère ; il se compose de :

Solution d'alun à 10 $^0/_0$.	85 centimètres cubes
Additionnée de 3 $^0/_0$ de thio carbamide.	
Acide acétique	30 gouttes

On lave l'épreuve dès que la réduction est opérée :

Emploi du borotartrate de potassium comme retardateur. — M. Edwards propose l'emploi de ce sel dans le développement des clichés trop posée. Ce corps aurait pour effet d'empêcher les fortes lumières de devenir trop opaques lorsque l'on est amené à prolonger la durée du développement pour obtenir la venne des petites lumières. C'est avec le pyrogallol et le kachin qu'il donne les meilleurs effets.

IV. — Recettes diverses

Tirages de contre-types par surexposition. — La Photo-Revue [1] a décrit un mode opératoire très bien étudié pour tirer d'un négatif un négatif en utilisant la surexposition.

On tire à la lumière diffuse, environ de 10 à 20 minutes, en tenant compte de la sensibilité des plaques, de l'épaisseur du cliché et de l'intensité de la lumière. Une pose trop prolongée n'a d'autre inconvénient que d'augmenter la durée du développement.

Il faut éviter l'emploi du bromure, les plaques n'ont aucune tendance au voile. On se sert d'un révélateur quelconque, pourvu qu'il soit actif.

On fixe comme d'habitude.

On peut ainsi modifier un cliché, rendre harmonieux un cliché dur par exemple. Seulement il faut remarquer que l'image est retournée.

Les résultats sont d'autant plus satisfaisants que les plaques employées sont rapides.

Correction de l'excès de pose. — M. A. Schmidt [2] fait remarquer avec juste raison que lorsqu'un cliché a reçu une impression par trop prolongée l'emploi de bains vieux ou dilués ne donne pas satisfaction.

Voici le mode opératoire qu'il propose. On place le cliché dans une cuvette et l'on verse le révélateur normal ; si l'image apparaît brusquement, grise et uniforme, c'est l'indice d'un excès de pose. On sort alors la glace du bain et on la lave abondamment. A ce moment, l'auteur pense que la plaque se trouve dans l'état suivant : les sels haloïdes contenus dans la pellicule ont subi deux métamorphoses. Ces métamorphoses consistent non seulement dans une disposition chimique, mais encore en un changement physique particulier en tant que les parties exposées à la lumière montrent une affinité pour l'argent métallique d'une solution réductrice d'azotate d'argent. Cette affinité permet à la pellicule sensible de noircir en proportion de l'action de la lumière ; en d'autres termes, les grands noirs sont renforcés, tandis que les ombres transparentes ne sont pas atteintes. Les modifications chimiques des sels haloïdes n'ont aucun rapport avec les modifications physiques de ces sels argentiques, chlorure, bromure et iodure ; le chlorure est chimiquement le plus sensible, tandis que physiquement c'est l'iodure qui surpasse les deux autres en sensibilité.

Autrement dit, la plus grande modification du chlorure d'argent ne s'est pas encore produite quand la réduction chimique a produit un cliché gris et plat ; si nous soumettons ce cliché à un développement physique approprié, nous obtenons une image secondaire ayant toute l'apparence dure et heurtée d'un cliché manquant de pose. Comme bien naturellement les deux images sur cette même plaque coïncideront en toutes les parties, la superposition de ces deux images produit un résultat normal ; nous pourrons tirer du négatif d'excellentes épreuves.

(1) *Août-Septembre* 1900.
(2) *Bull. Soc. Franc. Phot.* 1900, 15 juillet.

Le cliché est alors plongé dans :

Azotate d'argent	5 grammes
Eau distillée	100 »

On laisse séjourner le temps nécessaire pour que toute la gélatine puisse absorber une quantité suffisante de solution.

On procède alors au développement, mais en opérant comme dans le procédé au collodion. C'est sur la plaque, tenue par un coin, que l'on verse le liquide. Dans ce cas où le développement physique ne donne pas le résultat désiré, on renforce, toujours en conservant le même mode opératoire avec :

A.	Pyrogallol	10
	Alcool	100
B.	Azotate d'argent	4
	Acide citrique	206
	Eau distillée	200

Pour l'usage, on prend 4 centimètres cubes de A dilués dans 100 centimètres cubes d'eau distillée et, au moment de l'emploi ; on ajoute un égal volume de B. Pour une plaque 13 × 18, 25 centimètres cubes de mélange suffisent. Le mélange doit se préparer au moment même, il ne se conserve pas.

Le procédé a donné d'excellents résultats avec des plaques ayant subi jusqu'à dix fois le temps de pose normal.

Renversement des négatifs par le persulfate d'ammonium ; par J. M. Intosch [1]. Si une glace impressionnée venait à être débarrassée de tout le composé argentique ayant subi l'action de la lumière, il suffirait d'insoler le résidu sensible et de le soumettre au développement pour obtenir sur le cliché une image renversée, exactement l'inverse de la première. En effet, les grands noirs du cliché seraient remplacés par des plages blanches (représentant alors les parties lumineuses), tandis que les régions de la glace non impressionnées, et que le fixage aurait rendues transparentes, deviendraient absolument noires. Ce procédé théorique est réalisable pratiquement.

Prenons une glace sensible, de préférence à émulsion en couche mince comme les glaces à images pour projection, et impressionnons-la sous le négatif qu'il s'agit de renverser. L'exposition une fois donnée, procédons au développement. On devra donner une pose telle que les ombres les plus fortes puissent être développées facilement à travers la couche et visibles au dos. Le développement devra pouvoir être conduit de telle sorte que les bords de la glace, protégés par le châssis, restent purs de tout voile mais qu'en même temps tous les détails soient marqués. Une pose courte conduit à une densité trop grande et à de la dureté ; les fortes lumières sont bloquées et les ombres sont grises. La surexposition donnera des images faibles, transparentes, manquant de densité dans les lumières et de détails dans les ombres.

Le révélateur, préconisé par l'auteur, est composé de la manière suivante :

Glycine	25
Sulfite de sodium	72
Bromure de potassium	1
Carbonate de potassium	130
Eau	3000

Si le voile se produit à la fin du développement, le fait est sans importance, mais s'il se manifeste pendant le cours de l'opération, cela indique que le révélateur renferme trop d'alcalis ou une quantité insuffisante de bromure.

Aussitôt le développement terminé, on procède au lavage et on passe le cliché dans une solution de persulfate d'ammonium à 5 °/₀. On laisse agir la liqueur jusqu'à ce que toute l'image soit dissoute. L'élimination du sulfate d'argent se fait facilement avec le sulfite de sodium en solution pas trop concentrée. Une solution à 2,5 °/₀ suffit si les ombres sont claires ; avec un cliché plus intense la concentration peut être poussée jusqu'à 50 °/₀. Une fois la plaque dans le persulfate d'ammonium, toutes les opérations peuvent se faire à la lumière du jour.

Lorsque la teinte opalescente brune cesse d'être perceptible, teinte qui indique la présence du sel d'argent, la plaque est rincée soigneusement. Pour obtenir un bon résultat, il est bon d'employer deux solutions de persulfate successivement. Après lavage, on soumet la plaque à l'action du révélateur.

L'image noircit rapidement car la couche sensible a reçu l'impression lumineuse pendant toute la durée des manipulations. L'action du révélateur est poursuivi jusqu'à réduction totale de l'argent ; il est nécessaire, une fois le développement terminé, de passer l'épreuve à l'hyposulfite, on évite ainsi des colorations dûes à des traces d'argent non réduit.

(1) *Bull. Soc. Franc. Phot.* 1900, 199.

REVUE DES MATIÈRES COLORANTES NOUVELLES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par **M. Frédéric Reverdin** (1).

Depuis notre dernière Revue, le nombre des matières colorantes a continué à s'accroître d'une manière constante ; nous donnerons comme de coutume quelques renseignements sur celles dont on nous a communiqué les propriétés et le mode d'emploi ou dont nous avons eu entre les mains des échantillons nature.

Les *Farbwerke Höchst* ont offert récemment à leur clientèle quelques nouveaux colorants pour laine, appartenant au groupe des « couleurs à développement au chrome ». Tels sont le *Noir d'alizarine à l'acide R* et le *Grenat d'alizarine à l'acide R*.

Le *Noir d'alizarine à l'acide R* est destiné à la teinture de toute espèce de laine en bourre et produits de l'industrie lainière, tels que filés, peignés, pièces, chapeaux, etc. On teint avec ce produit en un seul bain additionné de sulfate de soude et d'acide sulfurique ou d'acide acétique (pour la teinture des chapeaux en feutre, par exemple) ; on commence par faire bouillir trois quarts d'heure à 1 heure, puis on développe ensuite à l'ébullition pendant 20 à 30 minutes en bain additionné de 1 1/2 à 2 1/2 °/0 de bichromate de potasse ou de soude ; la laine conserve par ce procédé son lustre et son toucher naturels ; la nuance est d'un noir pur, légèrement bleuâtre, conservant son même aspect à la lumière artificielle ; le noir en question unit bien, il est solide à la lumière, au foulon et au lavage.

Le *Grenat d'alizarine à l'acide R.* est destiné au même usage que le colorant précédent et s'emploie de la même manière. Il peut être combiné avec toutes les couleurs à développement au chrome et s'approprie spécialement à la production de bruns vifs, de Bordeaux et de couleurs mode brunâtres. On peut aussi l'employer en teinture par le procédé à l'acide lactique.

Les *Gris d'alizarine à l'acide G* et le *Noir bleu d'alizarine à l'acide B* sont destinés aussi à la teinture de la laine en bourre et des divers produits de l'industrie lainière, ils sont principalement recommandés pour nuancer les couleurs développées au chrome. Le gris d'alizarine à l'acide G peut aussi être employé en bain acide et être combiné avec des couleurs à l'acide ou en bain salin neutre et combiné avec des colorants directs.

Sous le nom de *Japonine dianile G*, les « *Farbwerke Höchst* » présentent un nouveau colorant brun direct qui se distingue par la solidité suffisante au lavage et remarquable à la lumière de ses teintures directes et se classe sous ce rapport, au dire des fabricants, parmi les meilleurs colorants directs.

La teinture faite, comme d'habitude, en bain additionné de sel de soude et de sel marin ou de sulfate de soude est très solide au foulon et à la lumière, spécialement après avoir été traitée aux sels métalliques, c'est-à-dire au sulfate de cuivre et bichromate de potasse ; il peut servir de substitut au brun cachou.

Parmi les couleurs « dianile », citons encore trois nouveaux noirs pour coton le *Noir dianile AC*, le *Noir dianile CB* et le *Noir dianile nouveau LBJ*. Ces produits fournissent en teinture directe des nuances noires courantes qui se distinguent par une bonne solidité au lavage et une très bonne solidité à la lumière. La vivacité de ton de ces colorants permet de les additionner d'une assez grande quantité de *Bruns dianiles* 3R et 3GO pour obtenir des nuances noir foncé, corsées. Les trois marques ci-dessus, sont recommandées pour servir de fond-sous noir d'aniline pour teinture, ce qui permet de produire des teintures noires bon marché, plus solides au frottement que celles au noir d'aniline pur.

Le *Noir dianile T breveté* est aussi un nouveau colorant direct pour coton solide à la lumière ; il est surtout recommandé pour la production de nuances noir à noir foncé solides au lavage obtenues par diazotation et développement consécutif. Un traitement aux sels métalliques et un remontage avec des colorants basiques permettent de le comparer au noir de campêche.

Le *bleu mélanogène B breveté* constitue un nouveau colorant au soufre fabriqué par les « *Farbwerke Höchst* ». Cette matière colorante fournit de belles nuances noires, particulièrement solides, sur filés et tissus de coton, elle égalise très bien et l'on peut, par un simple traitement consécutif de la teinture, avec des sels métalliques, nuancer la nuance noire du noir bleu le plus violacé jusqu'au noir noir.

---

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, 1901, p. 245.

On garnit le bain de teinture avec une quantité d'eau égale à 15-20 fois le poids de la marchandise et par litre de bain avec 30 grammes de sel marin ou de sulfate de soude, 1 à 2 grammes de sel de soude et 20 à 25 % de colorant dissout dans l'eau bouillante. On entre la marchandise au bouillon, on teint 1 heure à cette température, on rince à fond, puis on fixe dans un nouveau bain avec les sels métalliques nécessaires soit :

1° Pour *noir bleu* avec *reflet violet* ;
avec 5 % de sulfate de zinc ;
ou 5 % de sulfate de zinc et 1 % de sulfate de cuivre ;

2° Pour *noir bleu* avec *reflet bleu* ;
avec 4 % de sulfate de nickel ;
ou 4 % de sulfate de nickel à 1 % de sulfate de cuivre ;

3° Pour *noir foncé* ;
avec 4 % de sulfate de cuivre.

Les traitements consécutifs 1° à 2° s'opèrent en 30 à 40 minutes, à 80-90° en n'introduisant le sulfate de cuivre que pendant les 15 à 20 dernières minutes. Le traitement 3° peut s'effectuer à froid.

On peut aussi employer le Bleu mélanogène B comme fond d'indigo ; les fabricants ont constaté en effet que ce bleu, remonté directement à la cuve, fournit des tons excessivement foncés et d'une grande solidité.

Les « *Farbwerke Höchst* » ont soumis à leur clientèle toute une série de fort beaux carnets d'échantillons que nous signalons aux teinturiers et aux spécialistes que cela pourrait intéresser. Outre les carnets qui renferment les échantillons teints avec les matières colorantes dont nous venons de parler, nous citerons spécialement les suivants : couleurs de résorcine teintes directement et développées au solidogène ; couleurs solides au foulon sur fil de laine peignée ; teintures en un seul bain en colorants basiques sur filé de coton ; nuances violettes et bleu mode teintes sur satin mercérisé, mordancé au tannin et rongé ; couleurs solides au lavage, teintes en un seul bain sur laine peignée pour filés à tricoter unis et mélangés ; teintures sur soie artificielle.

La maison *Kalle et Cie* à Biebrich s/R, a soumis dernièrement à sa clientèle deux nouveaux colorants, teignant le coton directement en noir, ce sont le *Noir carbone B* et le *Noir carbone BW* ; ces deux colorants homogènes sont recommandés pour la teinture du coton en bain additionné de sel de cuivre ou de sulfate de soude. Ils donnent directement des nuances se rapprochant de celle du noir de campêche, possédant une bonne solidité à la lumière, à l'eau, au savonnage, aux alcalis et aux acides. Sur mi-laine, les nuances obtenues en bain neutre de sulfate de soude sur les deux fibres sont à peu près égales, il en est de même pour les mi-soie. Les échantillons teints à 6 % de noir carbone B et de 3 1/4 % de noir carbone BW présentent de belles nuances noir intense. On recommande d'éviter dans cette teinture l'emploi du cuivre et du plomb.

L'*Actien Gesellschaft für anilin fabrikation*, à Berlin, a introduit dans le commerce un *Ecarlate columbia solide 4B* et un *Violet columbia R* destinés tous deux à la teinture directe du coton en bain additionné de sulfate de soude.

L'écarlate fournit sur coton une nuance plus vive, et un peu plus bleue que la benzo-purpurine 4B.

La même maison a complété la série de ses noirs columbia, par la fabrication de deux nouvelles marques, le *Noir columbia 3B* et le *Noir columbia 4B* qui se distinguent par un ton bleuâtre brillant, par la facilité avec laquelle on obtient des teintures égales ainsi que par la propriété de ne pas bronzer par les eaux calcaires ou chargées de sels. La teinture se fait en bain additionné de 25 % de sel de Glauber et de 2 % de carbonate de soude.

Parmi les couleurs pour laine fabriquées par l'*Actien Gesellschaft fur anilin fabrikation*, nous signalerons encore le *Noir acide B*, qui, contrairement aux autres marques de noirs pour laine de la même maison, ne tire qu'en bain fortement acide. Les teintures obtenues avec ce noir sont très solides à la lumière et au lavage. En bain neutre, le noir acide B montre peu d'affinité pour la fibre.

Le *Brun métachrome B en pâte* est le premier représentant d'une nouvelle série de matières colorantes pour laine que l'on emploie, en un seul bain avec addition de mordant *métachrome* ; on obtient de ce fait, sans mordançage préalable et sans traitement subséquent, des nuances solides au foulon. On prépare le bain de teinture avec le mordant métachrome, puis on y ajoute la quantité nécessaire de matière colorante en solution ou en pâte tamisée.

Si l'on emploie moins de 3 % de colorant, on ajoutera 3 % de mordant métachrome, au-dessus de 3 % on emploie quantité égale de mordant. On entre à 40°, on monte en trois quarts d'heure à l'ébullition, et on fait bouillir jusqu'à ce que le bain ne soit plus coloré qu'en jaune pâle, on fait ensuite bouillir 1 heure pour fixer complètement le colorant, ce point est important à noter. Le brun métachrome tire d'abord en rouge, puis se développe peu à peu en brun lors-

que la température du bain dépasse 80° ; le bain, légèrement ammoniacal au début, acquiert une réaction acide.

Les *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et C°* ont complété leur série de couleurs « toluylène » par la fabrication d'un *Orange- toluylène R*, couleur substantive que l'on fixe sur coton comme d'habitude en bain additionné de sel de Glauber et de carbonate de soude, et qui, par développement avec le benzonitrol, ou la paranitraniline fournit une nuance brun châtain très vive et d'une grande solidité au lavage.

Parmi les nouvelles marques des couleurs « benzo », nous signalerons le *Rouge solide benzo L*, colorant d'une grande solidité à la lumière et d'une nuance un peu plus bleue que la benzo-purpurine 4B, puis les *Bruns benzo RC* et *D3G extra*. Le premier fournit une nuance brun rouge foncé, le second un beau jaune brillant. La marque RC se prête spécialement à la diazotation et au développement avec le développatenr II.

Le *Bleu indigo diazoïque BR extra* est de concentration à peu près double de l'ancienne marque M. Diazoté et développé avec le développateur A, il donne des nuances d'une solidité à la lumière meilleure que l'indigo.

L'*Héliotrope rhoduline* 3*B* et le *Bleu de rhoduline R* constituent deux nouvelles marques de rhodulines dont l'emploi principal se trouvera dans l'impression. L'Héliotrope 3B se distingue de l'ancienne marque B par une nuance plus bleue ; quant au Bleu de rhoduline R, il donne sur coton un bleu brillant rougeâtre, présentant une bonne solidité à la lumière, aux alcalis, au lavage et aux acides.

Les *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et C°* ont augmenté aussi de quelques marques nouvelles leurs couleurs « katigènes » ; nous signalerons dans cet ordre d'idées l'*Olive katigène GN*, le *Bleu katigène au chrome* 5*G*, le *Noir katigène* 2*B* et le *Noir bleu katigène* 4*B*.

L'*Olive katigène GN* se distingue des marques précédentes soit en teinture directe, soit après traitement aux sels métalliques par une nuance plus bleue et plus foncée, elle est aussi plus solide aux acides.

Le *Bleu katigène au chrome* 5*G* est en teinture directe plus vert que la marque 2B, après traitement au bichromate de potasse et sulfate de cuivre, il donne un bleu vert très brillant d'une remarquable solidité à la lumière, au lavage et à l'ébullition.

Le *Noir katigène* 2*B* et le *Noir bleu katigène* 4*B* se distinguent des anciennes marques en teinture directe par une nuance plus bleuâtre.

Le *Noir Pluton CR* constitue une nouvelle matière colorante pour coton, qui présente les mêmes caractères de solidité à la lumière, aux alcalis et aux acides que l'ancienne marque G mais qui s'en distingue par une nuance plus bleue et plus vive. Elle devient un peu plus rouge par le traitement subséquent aux sels métalliques. Cette nouvelle marque peut être recommandée non seulement pour la teinture de coton, mais aussi pour celle de la mi-laine et de la mi-soie.

Parmi les couleurs pour laine introduites depuis peu par les « Farbenfabriken », nous citerons la *Cyanine acide B*, la *Cyanine acide R*, le *Noir naphtol* 2*B* et le *Noir diamant FB*.

Les *Cyanines acides B et R* s'emploient en bain acide additionné de sel de Glauber et d'acide sulfurique, elles fournissent en teinture à 6 % des nuances bleu foncé d'une grande beauté, qui ont l'avantage de présenter une grande solidité à la lumière, au décatissage, au frottement et à la sueur.

Le *Noir naphtol* 2*B* s'emploie comme les colorants précédents et fournit un noir bleu foncé ; quant au *Noir diamant FB*, c'est une marque d'une nuance un peu plus bleuâtre que le noir diamant F.

La *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes* a adressé à sa clientèle comme suppléments à son ouvrage intitulé « les couleurs diamines » deux intéressantes notices sur le *Brun nitrazol diamine T* et sur le *Brun diaminéral G*. Ces notices sont accompagnées d'échantillons obtenus avec les dits colorants sur coton, bourre de coton, satinette, etc.

La Manufacture Lyonnaise a soumis aussi à sa clientèle un mode d'emploi des noirs immédiats NB et NG que nous pensons bien faire, étant donnée l'importance toujours plus grande de ces colorants, de reproduire *in extenso*.

Mode d'emploi des noirs immédiats NB et NG

Dissolution. — On dissout les noirs immédiats NB et NG en versant de l'eau bouillante sur le colorant additionné de la quantité de sulfure de sodium nécessaire pour la teinture Cette solution est ajoutée ensuite au bain de teinture. On ne peut pas se servir de récipients en cuivre.

Teinture du coton en flottes

Teinture. — On peut teindre indifféremment sur des tuyaux de fer coudés ou sur des bâtons droits en bois. On emploie des récipients en bois ou en fer : le cuivre est à éviter tant pour les récipients que pour les serpentins de chauffage.

On garnit le bain de teinture comme suit :

Pour 50 kilogrammes de coton en flottes :

environ 1 000	litres d'eau.	
5	kilogrammes	de carbonate de soude calciné.
7,5	»	de sulfure de sodium.
9 à 12	»	de noir immédiat NB ou NG.
35	»	de sel marin.

En continuant à teindre sur le même bain on ajoute pour chaque nouvelle mise :

10 à 13 °/₀ de noir immédiat NB ou NG 7 à 8 » de sulfure de sodium	du poids du coton.

ainsi que

5 grammes de carbonate de soude calciné 30 » de sel marin	par litre d'eau ajouté.

pour ramener le bain à son volume primitif.

On fait bouillir le bain ainsi additionné, puis on arrête la vapeur et on entre le coton, bien débouilli au préalable. On lisse à deux bâtons quatre fois de suite d'abord, puis toutes les 10 minutes environ.

Pour terminer on exprime énergiquement le coton, bâton par bâton, après avoir donné encore deux tours sur place, entre deux rouleaux disposés au bout de la barque, puis on rince immédiatement à fond dans des barques de rinçage placées à côté de la barque de teinture. A la dernière eau de rinçage, on ajoute 2 à 3 grammes d'acétate de soude par litre.

Avivage. — Si l'on donne un avivage, on peut supprimer le rinçage préalable avec l'acétate de soude.

La méthode la plus usitée consiste à traiter le coton pendant 20 minutes environ dans un bain bouillant contenant :

1 à 3 °/₀ de fécule ou d'amidon de blé 1 à 3 » de saindoux ou de beurre de coco 1 gramme de carbonate de soude calciné par litre	que l'on aura fait cuire ensemble.

et à sécher ensuite, sans rincer.

Si l'on tient à donner au coton un toucher particulièrement doux, on ajoute encore au bain ci-dessus 1/2 °/₀ d'huile soluble, ou on avive pendant 20 minutes environ dans un bain chauffé à 60-70° C et contenant :

1 gramme de carbonate de soude 2 à 3 » de savon 1/2 » d'huile	par litre.

puis on sèche sans rincer.

Si, pour donner du craquant, on veut passer le coton sur un bain acide, on commence par savonner de la façon habituelle, puis on passe sur un bain contenant :

10 grammes d'acide acétique à 40 °/₀ et 5 » d'acétate de soude	par litre.

Traitement avec des sels de chrome. — On peut se dispenser pour les noirs immédiats NB et NG du traitement en sels métalliques après teinture, tel qu'il est prescrit pour les marques VG et FF extra. Néanmoins on les soumet souvent à ce traitement, parce qu'il augmente — d'une façon peu sensible, il est vrai — la beauté de la nuance.

On emploie :

Pour un noir bleuté. .	3 °/₀ de bichromate de potasse. 3 » d'acide acétique.
Pour un noir-noir . .	1 1/2 °/₀ de bichromate de potasse. 1 1/2 » d'alun de chrome. 3 °/₀ » d'acide acétique.

On traite le coton pendant un quart d'heure à environ 90° C., puis on rince à l'eau fraîche. A ce dernier bain de rinçage on ajoute 2 à 3 grammes d'acétate de soude par litre ; ensuite on sèche de nouveau sans rincer.

Teinture du coton en bourre

On emploie des barques en bois ou en fer. Le cuivre est à éviter autant pour les récipients que pour les serpentins.

On garnit le bain de teinture comme suit :

Pour 50 kilogrammes de coton en bourre :

environ 800 kilogrammes de bain.
4 » de soude calciné.
1 » d'huile pour rouge turc (sulforicinate).
6 » de sulfure de sodium.
9 à 12 » de noir immédiat NB ou NG.
30 » de sel marin.

En continuant à teindre sur le même bain, on ajoute pour chaque nouvelle mise :

10 à 13 $^0/_0$ de noir immédiat NB ou NG } du poids du coton sec.
7 » de sulfure de sodium

ainsi que

5 grammes de carbonate de soude } par litre d'eau.
30 » de sel marin.

ajouté pour ramener le bain à son volume primitif.

On entre le coton sec dans le bain bouillant, on crochète pendant 10 minutes environ et on laisse encore bouillir pendant trois quarts d'heure.

Ensuite on sort le coton, on le laisse égoutter au-dessus du bain, on rince à fond sur la machine à laver, puis on adoucit de la façon habituelle.

Pour le coton en bourre, on supprime généralement le traitement avec des sels de chrome, mais si, dans certains cas, on veut traiter, on procède de la même façon que pour le coton en flottes. Après le traitement on rince à fond et on adoucit.

Pour la teinture du coton en pièces, à l'état de chaînes et sur appareils mécaniques, la Manufacture Lyonnaise s'en réfère à ses anciennes recettes détaillées qu'elle tient à la disposition de tous les intéressés qui ne les connaîtraient pas encore.

Le *Bleu peri pour laine B* de la Manufacture Lyonnaise est un nouveau bleu marin qui offre spécialement de l'intérêt pour la teinture en pièces, car il possède, au dire des fabricants, une solidité à la lumière remarquable et supérieure à celle de la plupart des bleus acides connus jusqu'ici.

Le Bleu peri n'exige aucun mordançage ou fixage, il se teint directement en bain acide et unit très facilement, les teintures sont très solides au frottement et à l'eau et résistent à un soufrage modéré, sans subir d'altération appréciable. Il ne teint pas les lisières ni les filets de coton blanc qui peuvent se trouver dans les tissus de laine. Il est appelé à rendre des services dans la teinture des laines filées, ainsi que de la laine peignée pour des articles n'exigeant pas une grande solidité au lavage et au foulon.

Nous signalerons enfin parmi les carnets d'échantillons, offerts à sa clientèle par la Manufacture Lyonnaise, ceux qui concernent « les nuances solides à la lumière et au foulon sur fil de cheviotte, obtenues par teinture en un seul bain » ; « les nuances solides au foulon pour nappes et fils d'effets », ainsi que « les tissus pure laine, solides au lavages, pour robes et corsages. »

Nom commercial	Fabricant	Aspect du produit	Solution aqueuse	Solution aqueuse additionnée			Solution dans l'acide sulfurique concentré
				d'acide chlorhydrique	de lessive de soude	de carbonate de soude	
Violet Columbia B	Actien Gesellschaft für Anilin fabrikation Berlin	Poudre brune	Rouge légèrement violet	Violet	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement	Bleu
Ecarlate Columbia 4B	»	Poudre rouge	Rouge jaunâtre	Jaunit légèrement puis précipite	Pas de changement puis précipite	Pas de changement puis précipite	Bleu
Noir Columbia 3B	»	Poudre noire	Violet gris	Précipite	Précipite légèrement	Précipite légèrement	Bleu vert
4B	»	»	»	»	»	»	»
Noir acide B	»	»	Violet rougeâtre	Bleuit	Bleuit	Bleuit	Vert

Nom commercial	Fabricant	Aspect du produit	Solution aqueuse	Solution aqueuse additionnée d'acide chlorhydrique	de lessive de soude	de carbonate de soude	Solution dans l'acide sulfurique concentré
Brun-metachrome B	»	Pâte brune	Peu soluble	Précipite	Pas de changement puis précipite	Pas de changement puis précipite	Rouge éosine
Benzo brun RC	Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer et C°	Poudre grise	Brun rouge	Pas de changement puis précipite	Pas de changement puis précipite	Pas de changement puis précipite	Bleu violet
Benzo brun DRG extra	»	Poudre brune	Brun peu soluble	Brunit et précipite	Précipite	Pas de changement	Violet
Benzo rouge solide L	»	Poudre brune	Rouge rose	Violet précipite	Pas de changement puis précipite	Pas de changement puis précipite	Bleu
Noir diamant FB	»	Poudre noire	Rouge violet dépose	Precipite	Bleuit	Violet	Vert bleu
Noir Pluton CR	»	Poudre noire	Violet bleu	Violet précipite	Rougit précipite partiellement	Bleuit	Gris violet
Bleu rhoduline R	»	Poudre gris-noir	Violet	Bleuit légérement	Bleuit	Se décolore très légèrement	Vert jaune
Noir bleu Katigène 4B	»	Poudre noire	Bleu gris précipite	Précipite décolore	Rougit légèrement précipite	Précipite	Bleu gris
Noir Katigène 2B	»	»	Bleuit puis précipite	Rougit puis précipite	Pas de changement puis précipite	Pas de changement puis précipite	Bleu gris
Cyanine à l'acide breveté R	»	»	Violet rouge	Rougit fortement	Rougit très légèrement	Rougit très légèrement	Violet
B	»	»	Violet bleu	»	»	»	Violet
Brun nitrazol diamine T	Manufacture Lyonnaise de matières colorantes	Poudre noire	Brun	Violet précipite	Rougit	Rougit	Bleu violet
Brun Diaminéral G	»	Poudre brune	Brune	Précipite	Rougit puis précipite	Pas de changement puis précipite	Bleu
Noir immédiat NB	»	Poudre noire	Vert bleu	Décolore puis précipite	Pas de changement puis précipite partiellement	Pas de changement puis précipite partiellement	Bleu violet
NG	»	»	Vert	»	»	»	»
Bleu péri pour laine B	»	Poudre brune	Violet rouge	Rougit fortement	Rougit légèrement	Pas de changement	Violet rouge

RECHERCHE ET DOSAGE DE FAIBLES QUANTITÉS D'ACIDE SALICYLIQUE DANS LES VINS ET DANS LES DIFFÉRENTES SUBSTANCES ALIMENTAIRES AU MOYEN DE LA MÉTHODE DE MM. PELLET ET DE GROBERT

Par **H. Pellet.**

Lorsque les vins renferment une quantité d'acide salicylique correspondant à quelques grammes par hectolitre, la recherche et le dosage de l'acide salicylique par la méthode de MM. Pellet et de Grobert ne présentent aucune difficulté en la suivantt elle qu'elle a été décrite par les auteurs et reproduite dans plusieurs traités spéciaux.

A l'occasion de la note de M. A. J. Ferreira da Silva intitulée : Sur une cause d'erreur dans la recherche de l'acide salicylique dans les vins, publiée dans les Comptes rendus de l'académie des sciences du 13 août 1900, nous avons voulu nous rendre compte du degré de sensibilité de notre méthode.

Nous avons constaté que sans aucune modification principale, le procédé Pellet et de Grober, pouvait être conservé pour doser des quantités d'acide salicylique, variant seulement de 25 à 50 milligrammes par hectolitre. Pour obtenir ce résultat, il suffit de prendre plus de matière, par exemple 300 ou 500 centimètres cubes de vin, et d'arriver à obtenir tout l'acide salicylique extrait dans un volume de benzine de 25 ou de 50 centimètres cubes : de prélever le maximum de benzine et de produire la coloration en n'ajoutant qu'un volume d'eau de 10 centimètres cubes, de telle sorte que la plus grande partie de l'acide salicylique se retrouve dans ces 10 centimètres cubes.

Admettons un vin renfermant 40 milligrammes d'acide salicylique par hectolitre, cela correspond à une dose de 0,4 mm. par litre.

Supposons qu'on ait pris 500 centimètres cubes de vin, on a donc 0,2 mm. d'acide salicylique passé dans 50 centimètres cubes de benzine.

Si on prend 25 centimètres cubes de benzine, cela correspond à 0,1 mm. d'acide salicylique. En ajoutant 5 centimètres cubes d'eau ou même 10 centimètres cubes, avec les 25 centimètres cubes de benzine et en versant 2 ou 3 gouttes de perchlorure de fer très étendu, après agitation, on obtient la coloration violette très nette, qui permet aussi de procéder au dosage d'après l'examen colorimétrique.

Seulement, le dosage n'est pas absolument aussi précis que dans le cas où la proportion d'acide salicylique atteint quelques grammes par hectolitre de liquide. Voici pourquoi. Quelque soit le volume d'éther employé au préalable pour l'extraction de l'acide salicylique du vin et les précautions prises pour éviter les pertes de l'acide durant l'évaporation de l'éther en présence d'un peu de soude, avant la reprise par la benzine, l'extraction n'est pas complète et on perd facilement 10, 20 et 30 % de l'acide salicylique.

Mais on peut parvenir à un résultat absolument exact, si cela est indispensable en opérant par comparaison.

Il suffit, une fois le dosage exécuté sur le vin, de salicyler un vin type avec une dose d'acide représentant une fois 1/2 plus par exemple que la proportion dosée : de répéter tout le traitement dans les mêmes conditions et de voir ainsi la proportion retrouvée. Admettons que sur 0,40 mm. d'acide salicylique ajouté par litre, on ne retrouve que 0,28 mm., soit les 70/100 de la dose ajoutée, on tient compte de ce résultat pour calculer la proportion exacte d'acide salicylique renfermée dans le vin analysé en premier.

Des essais de ce genre nous ont ainsi permis de doser des quantités d'acide salicylique très faibles dans du vin, avec une approximation très suffisante pour ce genre de recherche et de dosage.

Mais dans ces derniers temps, précisément à propos de la note de M. A. J. Ferreira da Silva, il a été question d'une matière spéciale, pouvant fausser les recherches de l'acide salicylique dans quelques vins. Ce chimiste a démontré que dans certains vins portugais absolument exempts d'acide salicylique par addition directe, on obtenait après tout le traitement nécessité par la méthode Pellet et de Grobert, un liquide fournissant une coloration violacée peu intense, pouvant faire croire à la présence de l'acide salicylique dans des proportions très faibles, il est vrai, mais enfin pouvant induire en erreur un chimiste peu expérimenté.

En effet, lorsqu'on utilise l'acide salicylique pour la conservation des vins, la dose employée doit être encore notable pour produire un résultat : anciennement, on avait trouvé qu'il fallait au moins de 2 à 5 grammes par hectolitre de liquide, soit 2 à 5 centigrammes d'acide salicylique par litre. Avec une telle proportion, en opérant sur 200 centimètres cubes de vin, on obtient des colorations très intenses ne laissant aucun doute ; tandis que la faible coloration signalée par M. Ferreira da Silva correspond à des doses bien inférieures qui ont été estimées à 0,000825 gr.

par litre (1). Or, il est admis aujourd'hui, qu'une dose aussi faible d'acide salicylique dans du vin, ne peut avoir aucune action et que l'industriel n'aurait aucun intérêt pratique à cette introduction.

Néanmoins il était intéressant de savoir quelle pouvait être la sensibilité du procédé de Pellet et de Grobert, et s'il permettait de doser des traces d'acide salicylique et dans quelles conditions.

On a vu que déjà, on pouvait facilement reconnaître et doser 25 ou 40 milligrammes par hectolitre, mais nous sommes arrivé à pouvoir doser 10 milligrammes par hectolitre, soit 0,1 mm. d'acide salicylique par litre de vin.

Pour cela, nous avons simplement concentré le vin en présence d'une quantité d'alcali suffisante pour rendre le liquide alcalin, et avec un litre on a évaporé jusqu'à 100 centimètres cubes. Puis sur le produit concentré, on a opéré exactement comme s'il s'agissait de vin ordinaire, en traitant la masse par 200 ou 300 centimètres cubes d'éther au besoin (après acidification du liquide) évaporation de l'éther rendu alcalin et traitement du résidu acidifié avec 50 centimètres cubes de benzine.

Prélèvement de 25 centimètres cubes de benzine pour produire la coloration avec 10 centimètres cubes d'eau. Dans ces conditions, on observe très nettement la coloration violacée, puisque tout l'acide salicylique se retrouve dans 50 centimètres cubes de benzine et qu'on opère sur la moitié, c'est-à-dire qu'on a une dissolution contenant 0,05 mm. d'acide salicylique par 10 centimètres cubes ou la valeur de 5 milligrammes par litre, ce qui est très suffisant pour obtenir des colorations très visibles.

Il ne reste plus qu'à faire un essai comparatif pour savoir la proportion d'acide retrouvé ayant mis une dose connue d'acide salycilique, dans un vin exempt de cette substance. Les essais exécutés dans ce sens, nous ont permis en effet de pouvoir doser une quantité d'acide salycilique, correspondant à 0,010 environ par hectolitre, ce qui fait $\frac{1}{10\,000\,000}$.

Cette méthode n'a qu'une importance relative évidemment, puisque dans le commerce, les vins salicylés le sont toujours à une dose suffisante pour être examinés directement.

Mais elle permet de calculer exactement à quelle dose d'acide salicylique correspond la substance spéciale, signalée par M. Ferreira da Silva, donnant une coloration analogue à l'acide salicylique.

Toutefois, jusqu'ici, il n'a pas été démontré que cette substance n'est pas de l'acide salicylique même, qui serait renfermé en très faible proportion dans certains vins natureles.

En attendant que cette question soit nettement tranchée, le gouvernement brésilien a permis l'introduction des vins donnant une coloration, répondant à de légères traces d'acide salicylique seulement, et a fait cesser ainsi la polémique entre les chimistes brésiliens et portugais, la loi au Brésil défendant l'introduction de vins salicylés sans indication de proportions.

Avant d'arriver à cette convention, il y a eu, au sujet des vins portugais prétendus salicylés, une longue polémique entre plusieurs chimistes de divers pays et à laquelle nous avons pris part. Pour ceux que la question intéresse, nous signalerons ici les principaux mémoires ou rapports qui ont été publiés :

Berthaud (Dr Ch.). — A questaõ dos vinhos portuguezes — Pesquizasdo acido salicylico, publié le 16 aout 1900

Berthaud (Dr Ch.). — A questaõ dos vinhos portuguezes — aos hourados senadores e dignos deputados da Nacaõ brazileina ; op. de 20 pag., Rio de Janeiro, 1900.

Berthaud (Dr Ch). — La question des vins portugais, à M. le Dr J. Murtinho, publié dans « O Paiz » du 21 décembre 1900.

Borges da Costa. — Mémoire adressé au ministre des Finances du Brésil, en réponse à M. Berthaud, du 27 août 1900 (en Portugais)·

Borges de Costa. — Divers memoires sur la question, qui se trouvent reproduits dans les opuscules de M. Ferreira da Silva,

Ferreira da Silva (A. J.) — A questao dos vinhos portuguezes no Brasil em 1900 ; notas e esclarecurientos sobre a supposta existencia de acido salicylico nos referidos vinhos ; Porto, 1900 ; 1 op. de 79 pag. Dans cet opuscule se trouvent les premières notes de l'auteur sur la question, publiées aux *Comptes-rendus* du 13 aout et au *Bulletin de la Société Chimique de Paris*, 3e série, t. XXIII, 1900, p. 795 et dans le *Moniteur scientifique*.

Ferreira da Silva (A. J.). — Recherche et dosage de l'acide salicylique dans les vins. — *Annales de chimie analytique* du 15 janvier 1901.

Ferreira da Silva (A. J.) — A pesquiza e o dose amento do acido salicylico nos vinhos ; breves consideracões a unia nota do Snr. H. Pellet ; Comilra, 1901, 1 op. de 14 pag.

Ferreira da Silva (A. J.) — A pretendida solicylagem dos vinhos portuguezes — réplica ao Snr Dr. Borges da Costa ; Porto 1901 ; 1 op. de 16 pag.

Ferreira da Silva (A. J.). — Anida a questao dos vinhos portuguezes suppostos salicylados (Nova replica do Snr Dr. Bosgesda Costa) — Porto, 1901 ; 1 op. de 19 pag.

(1) Rapport de la Commission de l'Ecole polytechnique de Rio-Janeiro, 1900, page 9.

Ferreira da Silva (A. J.). — O limite dos methodos de pesquiza de acide salicylico e a ficticia salicylagem dos vinhos portuguezes (Rosposta do Snr Dr, Borges da Costa), Porto, 1901 ; 1 op. de 27 pag.
Ferreira da Silva (A. J.). — O Criterioda salicylagem dos vinhos ; Lisboa, 1901 (separata de « Portugal agricola »).
Souza Lopes. — Vinhos portuguezes — Relatorio da commissao da Escola Polytechnica, seguido de unia carta de Dr. — Rio de Janeiro, 1900, 1 op. de 12 pag.
Rangel (Blando). — A salicylagem dos vinhos ; Rio de Janeiro, 1901 ; 1 op. de 38 pag.
Taffe (H.) *Moniteur scientifique*, 1901, p. 143-144.
H. Pellet. — Sur une cause d'erreur dans la recherche de l'acide salicylique dans les vins. (*Bulletin de l'association des chimistes de sucrerie et de distillerie de France et des Colonies* 1900-1901, p. 305.
H. Pellet. — Même sujet. *Annales de chimie analytique*, t. V, p. 418.

NOUVELLE MÉTHODE POUR LA RECHERCHE ET LE DOSAGE DE L'ACIDE SALICYLIQUE

Sur la nature du produit renfermé dans les vins naturels produisant la coloration violette avec le perchlorure de fer. — Sur la présence de l'acide salicylique dans les vins naturels.

Par **M. H. Pellet.**

On sait que l'acide salicylique est volatil. En effet, lorsqu'on évapore une solution faible d'acide salicylique renfermant une quantité connue d'acide salicylique, on en retrouve beaucoup moins. On a démontré que pour des doses représentant quelques milligrammes par litre, on pouvait perdre jusqu'à 80 à 90 $^0/_0$ de la matière.

Nous avons cherché à utiliser cette propriété particulière à l'acide salicylique, non seulement pour le reconnaître, mais pour le doser.

D'abord, nous avons fait une série d'expériences pour savoir la concentration que devait posséder une solution d'acide salicylique pour donner de la vapeur renfermant cet acide. Nous avons trouvé à plusieurs reprises qu'il fallait une solution renfermant 0,0006 gr. à 0,0009 gr. d'acide salicylique par 10 centimètres cubes, soit 6 à 7 centigrammes par litre.

En effet, lorsqu'on fait bouillir une solution d'acide salicylique de cette concentration, la vapeur contient immédiatement de l'acide salicylique. Il suffit pour s'en convaincre, de placer dans la vapeur un agitateur froid sur lequel il y a condensation, et la gouttelette mise au contact d'une goutte de perchlorure de fer étendu, produit la coloration caractéristique.

On emploie soit un simple ballon de 50 centimètres cubes environ, soit un vase conique,

Lorsque le liquide renferme moins de 7 à 8 centigrammes d'acide salicylique par litre, la vapeur ne donne pas la réaction, mais en concentrant la liqueur, elle fournit la réaction caractéristique lorsque la solution est amenée à la teneur de 6 à 7 centigrammes par litre.

De telle sorte que lorsque dans la vapeur on constate qu'il y a de l'acide salicylique, la liqueur restant concentrée, renferme sensiblement 6 à 7 centigrammes par litre.

Supposons une solution d'acide salicylique renfermant 2 centigrammes d'acide salicylique par litre.

Si on met 20 centimètres cubes de cette solution dans le ballon spécial, la vapeur ne contiendra pas d'acide salicylique dès le début, mais en continuant l'évaporation, il arrivera un moment où on constatera la présence de l'acide salicylique dans la vapeur.

On note le volume du liquide. Admettons qu'il soit de 6 centimètres cubes.

Cela indique que le liquide concentré représente une teneur en acide salicylique de 0,6 mm. à 0,7 mm. par 10 centimètres cubes.

Donc dans les 6 centimètres cubes, il y en a 0,36 mm à 0,42 mm. en moyenne 0,4 mm.

Comme tout cet acide salicylique était contenu dans les 20 centimètres cubes de liquide prélevé, on calcule que la teneur de la solution primitive, était de 0,2 mm. par 10 centimètres cubes ou 0,02 gr. par litre.

Pour observer si la vapeur contient de l'acide salicylique on opère ainsi :

Sur une plaque de porcelaine frottée à l'aide d'un linge légèrement gras, on place des gouttes de perchlorure de fer les unes à côté des autres, qui, de cette façon ne s'étalent pas. On utilise une pipette à bout très effilé pour avoir une goutte peu large. Le perchlorure de fer neutre est à 2 ou 3 pour 1000 environ.

Quand on a plongé l'agitateur et que la vapeur s'est condensée, une gouttelette se rassemble au bas de l'agitateur, C'est elle qu'on porte sur une goutte de perchlorure de fer et, au contact,

on remarque ou non la coloration très nette aussitôt qu'il y a la proportion voulue [1].

Du reste, avec les ballons que l'on possède, il est facile de savoir quelle est la concentration nécessaire pour obtenir la coloration dans les conditions où l'on opère.

Par conséquent, une fois le fait reconnu, et admettons que ce soit 0,0007 gr. d'acide salicylique par 10 centigrammes ou 7 centigrammes par litre, on en déduit que du moment ou un liquide évaporé donne la coloration voulue par la vapeur, c'est qu'il contient cette dose d'acide. Il suffit pour un liquide plus faible de calculer les concentrations obtenues pour arriver à ce résultat.

Supposons qu'on ait pris 30 centimètres cubes de liquide et qu'on les ait amenés à 5 centimètres cubes, on a donc évaporé le liquide de six fois. Le liquide normal renferme donc six fois moins d'acide salicylique que la liqueur type qui est de 0,07 gr. par litre. Donc ce serait 0,012 gr. environ par litre.

Pour un liquide plus fort il faut étendre et calculer inversement.

Mais la vapeur ne donne bien la coloration que lorsqu'elle provient d'un liquide neutre. S'il y a de l'acide volatil, la réaction n'est pas nette avec peu d'acide salicylique, il faut bien plus de matière en dissolution.

Par conséquent pour le vin par exemple, on ne peut pas observer la coloration directe si le liquide ne renferme que 0,005 gr. à 0,001 gr. d'acide salicylique par litre.

Il est préférable de faire l'extraction à l'éther et à la benzine, et de vérifier le résultat sur les liquides pour ainsi dire purs.

On arrive ainsi à concentrer l'acide salicylique dans un volume très restreint.

Prenons 1 litre de vin, en le traitant successivement par de l'éther en quantité suffisante, et par de la benzine, après l'évaporation on peut avoir tout l'acide salicylique dans 20 ou 30 centimètres cubes de benzine. On prend 10 ou 20 centimètres cubes de cette benzine en contact avec 20 centimètres cubes d'eau et on fait bouillir, puis on examine la vapeur.

Admettons que la vapeur donne la réaction de l'acide salicylique lorsque le liquide est concentré à 6 centimètres cubes, il s'ensuit que, dans ces 6 centimètres cubes, il y a environ $\frac{6 \times 0,0007}{10} = 0,00042$ d'acide salicylique.

Si on a pris 20 centimètres cubes de benzine sur 30 on a $\frac{0,00042 \times 30}{20} = 0,00063$ gr. d'acide salicylique pour 1000 centimètres cubes ou 1 litre, ou 0,06 gr. par litre. En effet, par expérience directe, nous avons dosé ainsi avec une certaine approximation 0,1 gr. d'acide salicylique par hectolitre. Ce qui est déjà un résultat intéressant.

Mais la méthode que nous venons de décrire ne présente pas d'avantage avec la méthode ordinaire de Pellet et de Grobert, dans laquelle, après les mêmes traitements, on a de suite l'acide salicylique par comparaison colorimétrique.

Nous avons étudié le procédé par volatilisation pour avoir pour ainsi dire un contrôle de la nature du produit fournissant la coloration violette, et dire que ce produit ne peut être que de l'acide salicylique :

Nous croyons que jusqu'ici on ne connaît pas d'autre substance ayant ces deux propriétés, c'est-à-dire la volatilisation de l'ébullition et la réaction avec le perchlorure de fer.

Il y avait donc un très grand intérêt à appliquer les bases de notre nouveau procédé, à la recherche de la nature de la matière existant dans certains vins portugais naturels, matière produisant la faible coloration violacée qui a été constatée par plusieurs chimistes et sur laquelle M. A. J. Ferreira da Silva, a récemment appelé l'attention de tous nos collègues qui s'occupent de l'analyse des substances alimentaires.

Nous croyons que les recherches à ce point de vue sont très avancées et qu'il est permis de dire dès aujourd'hui, que cette substance spéciale n'est autre que de l'*acide salicylique*, grâce aux travaux de plusieurs chimistes spécialistes en la question.

M. A. J. Ferreira da Silva, professeur de chimie à Porto et Directeur du laboratoire municipal de la même Ville, qui s'est beaucoup occupé de la recherche de l'acide salicylique dans les vins et qui a publié déjà beaucoup de notes des plus intéressantes, a bien voulu nous donner un résumé de ses essais, d'après lesquels il est permis de supposer que les vins naturels peuvent contenir de l'*acide salicylique*.

Voici sur quoi il se base :

Après avoir traité comme il convient, pour l'extraction de l'acide salicylique plusieurs kilogrammes de lies de vins portugais, absolument considérés comme purs, M. A. J. Ferreira da Silva a constaté que le produit extrait donnait les réactions ci-après :

1° *Coloration violacée* avec le perchlorure de fer directement ;

2° *Coloration violacée* avec le perchlorure de fer de la vapeur (Pellet) :

---

(1) On doit s'assurer que le liquide est franchement acide, s'il était neutre ou alcalin, on le rendrait légèrement acide par une addition d'acide sulfurique.

3° *Coloration rouge* par l'acide azotique, l'ammoniaque et le perchlorure de fer (transformation en acide nitrosalicylique) (d'après M. Rebello da Silva, professeur de chimie à l'Institut agronomique de Lisbonne. Voir Fluckiger, *Reactionen*, p. 134) ;

4° *Coloration jaune* par l'acide sulfurique, l'acide azotique et l'ammoniaque, qui répond à la transformation en picrate d'ammoniaque (d'après M. Rebello da Silva et Spica, *Gazetta chimica, Italiana*, t. XXV, I. 1895, p. 207) ;

5° *Réaction de Jorissen. Coloration rouge* avec l'acide acétique, le nitrate de potasse et le sulfate de cuivre (H. Abraham, *Annales de chimie analytique*, 1898, p. 354) ;

6° *Coloration rose* par le réactif de Millon ;

7° *Réaction de Pleigge*, analogue à la précédente (*Dragendorff-Ermittelung der gifte*, pp. 895, 317 et 121) ;

8° Pas de précipitation en présence du perchlorure de fer et du carbonate de chaux (d'après Truchon. *Annales de chimie analytique*, 1901, t. VI, n° 3, p. 85).

M. A. J. Ferreira da Silva, malgré toutes ces réactions pour ainsi dire caractéristiques et correspondant bien à l'acide salicylique, n'ose encore se prononcer et affirmer que les vins naturels renferment de l'acide salicylique. Il espère pouvoir parvenir à extraire la substance qui nous occupe, à l'état pur, afin d'en faire l'analyse organique.

Cela sera très intéressant, mais nous croyons que ce ne sera qu'une confirmation de ce que nous supposons, c'est-à-dire que la matière spéciale qui, dans les vins portugais naturels (et sur d'autres vins également), a donné la faible coloration violacée avec le perchlorure de fer et pouvant induire en erreur les chimistes peu expérimentés, n'est autre que l'acide salicylique.

Nous espérons que bientôt M. Ferreira da Silva, pourra publier en détail l'ensemble de ses recherches et viendra confirmer notre supposition.

Il est probable aussi que d'autres chimistes spécialistes, viendront affirmer ensuite que cette substance est bien de l'acide salicylique.

Alors se posera la question : Quelle est la dose maximum qui peut exister dans les vins naturels ? et cela pour permettre aux chimistes de se prononcer en toute sécurité lorsqu'il s'agit de savoir si un vin a été salicylé ou non.

Car il est bien établi que les rafles de raisins, par exemple, renferment une substance qui donne une coloration violacée très nette avec le perchlorure de fer, d'après les recherches de Médicus, et celles plus récentes de M. Cardoso Pereira (*Bulletin de la société chimique*, 3e série, t. XXV, p. 476, 1901) en dehors des essais de M. A. J. Ferreira da Silva.

Si par la suite il est démontré que les vins naturels peuvent renfermer de faibles doses d'acide salicylique, bien des faits qui ont donné lieu à de vives discussions depuis quelques mois seront parfaitement expliqués :

1° C'est d'abord l'exactitude et la sensibilité du procédé de recherche et de dosage de l'acide salicylique dans les vins, par la méthode Pellet et de Grobert ;

2° Que la cause d'erreur signalée par M. A. J. Ferreira da Silva n'existe plus, puisque la coloration qu'on croyait être produite par une substance autre que l'acide salicylique, n'est que de l'acide salicylique ;

3° Que les chimistes brésiliens prétendant qu'il y avait de l'acide salicylique dans certains vins portugais, en se basant sur la méthode Pellet et de Grobert, avaient également raison ;

4° Mais que cette minime quantité d'acide salicylique n'avait pu être introduite pour la conservation des vins, c'est-à-dire qu'elle ne permettait pas d'affirmer qu'il y avait eu salicylage. C'est sur ce point que M. A. J. Ferreira da Silva a particulièrement insisté, et grâce à ses recherches, il y a là un fait nouveau bien acquis à la science ;

5° Que la méthode allemande en opérant sur 50 centimètres cubes de vin et dans les conditions signalées, ayant moins de sensibilité que la méthode Pellet et de Grobert paraissait être en effet la meilleure méthode à suivre pour déceler les fraudes sans entraîner à des erreurs préjudiciable au commerce ;

6° Si d'une part, la méthode Pellet et de Grobert disait, il y a de l'acide salicylique : la méthode allemande répondait non — s'il y en a, on ne le constate pas, et en tout cas la dose est bien inférieure à celle nécessaire en pratique pour la conservation utile des vins. Donc on n'a pas ajouté d'acide salicylique aux vins (Surtout que l'on admettait la présence possible de substance autre que l'acide salicylique ;

7° Des études sérieuses et multiples sur les vins naturels sont donc nécessaires pour savoir à quelle dose d'acide salicylique le vin pourra être considéré comme additionné de ce produit.

Avant de supposer que le vin naturel pouvait renfermer de l'acide salicylique et en admettant la présence d'une substance donnant la même coloration, le gouvernement Brésilien a autorisé l'entrée de vins, donnant une très faible coloration violacée avec le perchlorure de fer, correspondant à une dose d'acide salicylique probable bien inférieure à celle qui s'y trouverait par le salicylage commercial.

Ainsi donc, nous avons l'espoir que la question dont nous nous occupons et qui a provoqué

une si vive polémique entre les chimistes brésiliens et portugais et à laquelle nous avons pris part pour défendre notre procédé, sera résolue à la satisfaction de tous.

Ce sera encore l'occasion de répéter que « du choc des idées jaillit la lumière ».

Mais il est certain que ce résultat n'aura été atteint que grâce à la persévérance et aux travaux de M. A. J. Ferreira da Silva qui, mieux placé que qui ce soit, pourra bientôt, nous l'espérons, faire paraître un travail sur cette intéressante question, tant au point de vue scientifique qu'au point de vue historique.

Ce savant s'est tenu constamment au courant de ce qui a été publié dans les différents pays et il est parfaitement documenté.

Nous profitons de cette circonstance pour remercier bien sincèrement M. A. J. Ferreira da Silva, d'avoir bien voulu nous autoriser d'insérer dans notre note le résultat de ses nouvelles études, et de donner une liste sinon complète, du moins la plus grande partie des notes et brochures qui ont paru dans ces derniers temps à propos du salicylate des vins et des causes d'erreur signalées dans la recherche de l'acide salicylique dans les produits alimentaires.

Vins.

Medicus. — *Zum Nachweise der Salicylsaüre in Weine*, reproduit dans *A questas dos vinhos portuguezes no Brazilem*, 1900, p. 50-57.

Windisch. — *Die chemische Untersuchung und Beurtheilung des Weines*, p. 263-164 (*Idem-idem*, p. 58-59).

Borgmann und Fresenius. — *Anleitung zur chemisch, Analyse des Weines*, 1898, p. 110 (*Id ib.*).

Hefelmann. — Voir ci-devant.

Simon. — *Sur l'acide pyrotartarique, un nouveau produit pyrogéné de l'acide tartrique* (*Comptes rendus*, 15 octobre 1900, p. 649).

Cardoso Pereira. — *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 3e série ; t. XXV, 1901, p. 476.

Congrès international agronomique de Vienne (1891). — In *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XXX (1891), p. 503. Les méthodes choisies ont eu pour base des rapports de W. Fresenius et B. Haas.

Congrès des directeurs des stations agronomiques autrichiennes (1897). — Le congrès a adopté la modification de la méthode de Röse, employant 50 centimètres cubes de vin pour les essais ; il permet d'user le sulfure de carbone ou le mélange éthéré pétrolique. *Zeitschrift für Nahrungsmittel Untersuchung*, etc., XI, Jahrg. Wien., 1897, p. 153.

Congrès des chimistes analystes suisses (1896). — Ce congrès a adopté pour l'acide salicylique la méthode autrichienne (*Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XXXV, 1896, p. 141-403).

Méthode officielle allemande de 1896. — La méthode officielle de 1884 adoptait pour l'acide salicylique le chloroforme comme colorant et 100 centimètres cubes pour l'essai. La Commission de 1896 a adopté la méthode de Röse, modifiée en opérant sur 50 centimètres cubes (*Zeitschrift für analytische Chemie*, 1896, *Amtliche Verordn*, p. 22-23).

De M. le Dr A. Zepherino Candido. — 5 articles dans le Journal *O. Paiz*, des 17, 18, 19, 20 et 21 novembre 1900 (Rio de Janeiro).

A. Salicylagun dos vinhos. — Même journal, 14 décembre 1900.

Resporta necessaria. — Même journal, 13 décembre 1900.

A. gora O. methodo. — Même journal, 17 décembre 1900.

A. questas dos vinhos portuguezos. — Dans le *Jornal do commercio*, 13 avril 1901 (Rio de Janeiro).

Maslbaum. — Zum Nachweise von Salicylsaüre in Weinen. — (*Chemiker Zeitung*, 1901.)

Bières.

Brand. — Ueber normale Bestandtheile in Bière, welche als anormal angesehen werden können, und die daraus entspringendem Irrthümer bei Beurtheilung des Bières (Referat in *Vierteljahreschrift uber die Chemie des Nahrungs und Genussmittel*, von Dr *Hilger, Sell Konig und Kayser*, Berlin, 1894, p. 412. La note se trouve dans la *Zeitschrift für das Gesammte Brauvesen*, von *Aubry Holzarer, Lintner*, XVI, Jahrgang, n° 47, de 24 de Novembro de 1899, p. 419-420).

Abraham. — *Recherche de l'acide salicylique dans le vin, la bière*, etc. (Refer. in *Annales de chimie analytique*, t. II, 1898, p. 354).

Brand. — *Scheinbäre Salicylsaure-Reaction d. Caramel farbmaltze Untersuchungen*, etc. (Ref. in *Vierteljahreschrift über die Chemie der Nahrungs und Ganussmittel*, t. VIII, 1873, p. 296).

Vins, jus de fruits, etc.

Hefelmann. — *Den Nachweiss von Salicylsaure in Bier, Wein, und Fruchtsäften* (Refer. in *Zeitschrift für Nahrungsmittel Untersuchung Hygiene und Waarenkunde*, 1897, p. 255).

Truchon et Martin Claude. — *Sur la composition de certains jus de fruits destinés à la fabrication de confitures, sirops*, etc. (Dans les *Annales de chimie analytique*, t. VI, 1901, p. 85).

GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE

La fabrication de l'acide carbonique

Par **M. E. Schmatolla.**

(*Zeitschrift für angewandte chemie*, 1900, p. 1284.)

Jusqu'à il y a trente ans, la fabrication de l'acide carbonique ne se faisait que sur une petite échelle. C'étaient surtout les fabricants d'eaux minérales qui préparaient eux-mêmes leur gaz carbonique en traitant, dans un appareil très simple, le carbonate de calcium ou celui de magnésium par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique.

Aujourd'hui, ce procédé est complètement abandonné, au moins en Allemagne. Par contre, on compte aujourd'hui plus de quarante fabriques allemandes, dont les moindres produisent 1 000 kilogrammes par jour, qui fabriquent de l'acide carbonique liquide. Une fraction notable de cette production est vendue à l'étranger.

Malheureusement, au cours de ces dix dernières années, il s'est créé un si grand nombre de fabriques et la surproduction a été telle que les prix ont rapidement baissé. Une grande partie de cet acide carbonique, notamment celui préparé dans le Sud et la région du Rhin, provient de sources naturelles ; les fabriques du Nord le préparent surtout par voie chimique.

La majeure partie de l'acide carbonique fabriqué chimiquement est préparé par le procédé Ozouff, procédé que nous étudierons plus loin. C'est par cette méthode aussi qu'on récupère l'acide carbonique des produits de combustion du coke et des fours à chaux et à magnésie. Les gaz des fours à charbon contiennent théoriquement 20,8 volumes $^0/_0$ de CO^2, à côté de l'azote. Pratiquement, on peut se rapprocher beaucoup de cette limite si la combustion est bien conduite. Si l'on dirige ces gaz dans un four à chaux ou à magnésie, c'est-à-dire si on emploie la chaleur du coke à cuire les carbonates de ces bases, le gaz qui sort de ces fours renferme 28 volumes $^0/_0$ et plus de CO^2. En considérant qu'avec un générateur bien construit on emploie 10 à 12 kilogrammes de coke par 100 kilogrammes de chaux ou de magnésie et connaissant, d'autre part, la composition du carbonate employé, on déduit facilement la composition des gaz sortant des fours. En comparant les résultats réels aux résultats calculés, on peut se rendre facilement compte de la marche des appareils.

Le procédé Ozouff, pour retirer l'acide carbonique pur des gaz bruts, consiste à diriger ceux-ci, après les avoir lavés, dans un appareil d'absorption où ils entrent en contact intime avec une solution de potasse à 18° Bé. On obtient ainsi du bicarbonate de potasse ; on sait qu'en chauffant ce sel à 100°, il se décompose avec dégagement d'acide carbonique et formation de carbonate neutre. Si l'on dirige la lessive saturée d'acide carbonique dans une chaudière, on obtient du CO^2 pur, qui n'est mélangé que de vapeur d'eau ; on élimine celle-ci par un refroidissement et un séchage convenable.

La figure ci-dessous résume l'établissement pratique de ce procédé. On y a représenté schématiquement une installation pour la préparation d'acide carbonique pur à partir des gaz de combustion du coke.

La matière première, le coke, est comburée dans le four A. Lesgaz sortent à 50 ou 60 centimètres audessus de la grille. Ils sont constitués par de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'azote et un peu d'hydrogène ; le coke renfermant toujours un peu de soufre, ils contiennent aussi de l'acide sulfureux et de l'hydrogène sulfuré. Les gaz passent dans une chambre de combustion, B, où ils sont mélangés avec une quantité d'air préalablement chauffé, suffisante pour amener une oxydation complète de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et de l'acide sulfhydrique. On règle facilement l'arrivée de cet air au moyen d'un registre. Pour être sûr que l'oxydation soit complète, on en envoie toujours un excès, de sorte qu'on obtient un gaz à 18 volumes $^0/_0$ de CO^2.

Souvent aussi, on emploie des fours très primitifs qui ne fournissent que des gaz à 10-13 $^0/_0$ d'acide carbonique et, en outre, renfermant beaucoup d'hydrogène sulfuré et d'oxyde de carbone. L'hydrogène sulfuré, surtout, est très gênant dans cette fabrication ; on ne peut l'éliminer par les lavages ordinaires, il souille la solution potassique et donne encore son odeur à l'acide carbonique liquéfié, ainsi que je l'ai souvent observé. A ce point de vue, la bonne construction du four est un facteur très important. Malheureusement, ces fours sont souvent construits par des gens qui n'ont aucune notion des progrès récents de cette branche de l'industrie, alors qu'il est si facile, actuellement, de construire, sur le principe des gazogènes, des fours à combustion complète.

A cet effet, il est de beaucoup préférable de produire, dans le générateur, des gaz incomplètement oxydés et de les comburer ensuite complètement et exactement, au moyen d'air préalablement chauffé et admis en proportions réglables, dans une chambre de combustion spéciale. Il est moins avantageux d'effectuer la combustion complète à la grille du four, car le réglage de la marche est difficile.

La chaleur produite par la combustion du coke est utilisée dans la chaudière G. Dans la figure, le chauffage de cette chaudière est interne ; les gaz sortant de la chambre de combustion B sont dirigés à l'intérieur de cette chaudière par une série de tubes longitudinaux. En sortant de la chaudière, les gaz, dont la température est d'environ 140°, pénètrent, par en bas, dans la tour de lavage D. Dans celle-ci circule de l'eau répartie également au moyen d'une pomme d'arrosoir. Ce lavage débarrasse les gaz des poussières et de l'acide sulfureux. Afin que l'épuration soit complète et surtout que l'acide sulfu-

reux soit parfaitement éliminé, il est bon de faire suivre cette tour d'une seconde tour remplie de coke sur lequel on fait ruisseler de l'eau. D'après mes expériences, il suffit de deux tours de 3 à 4 mètres de haut pour débarrasser complètement les gaz de l'acide sulfureux. Quand les gaz proviennent d'un four à chaux, il suffit d'une seule tour, la proportion de SO^2 étant plus faible.

Après la tour de lavage est installé le ventilateur E (ventilateur ordinaire ou centrifuge) qui aspire les gaz à travers le four A, la chambre B, le laveur C et les refoule de l'autre côté dans les appareils d'absorption F et G dans lesquels ils entrent en contact avec la solution potassique.

On a inventé jusqu'ici divers absorbeurs, mais aucun d'eux ne peut être considéré comme parfait, Le type le plus avantageux, analogue à la tour G représentée sur la figure, consiste en un cylindre en tôle, haut de 20 mètres, large de 1 à 1,50 m. et rempli de coke. A la partie supérieure se trouve un distributeur par lequel s'écoulent les solutions pauvres (non encore saturées d'acide carbonique) de potasse. Les gaz et le liquide circulent en sens inverses, les gaz entrant par le bas, le liquide par le haut de la tour. Dans un appareil des dimensions indiquées ci-dessus, on absorbe environ le tiers de l'acide carbonique total. Avec deux tours successives on arrive à 50 % du CO^2 total. En ajoutant de nouvelles tours, on n'augmente pas beaucoup l'effet produit. En effet, l'absorption diminue rapidement avec la concentration, à la pression qui règne dans les appareils. Les anciennes fabriques d'acide carbonique obtenaient, avec un ou deux absorbeurs, 1 à 1 1/2 kil. d'acide liquide par kilogramme de coke, tandis que le rendement théorique est de 3 2/3 kil. CO^2.

Malgré leur faible puissance, ces appareils sont souvent recommandés à cause de leur construction simple et durable et de la force minime qu'ils nécessitent.

Dans une fabrique de l'Est, on emploie un absorbeur qui a été décrit d'une façon très complète par M. O. Guth (*Zeitschrift des Vereins deutscher ingenieure*, 1897, p. 806). Il consiste en une série de six cylindres remplis de lessive de potasse dans lesquels on comprime les gaz à 6 atmosphères. Dès que le contenu d'un cylindre est saturé, on interrompt l'arrivée de gaz dans ce cylindre et on envoie le liquide, au moyen du compresseur, directement dans la chaudière. Un appareil de ce genre, dans lequel les gaz doivent, sous forme de petites bulles, traverser une couche de liquide haute de plusieurs mètres, produit une absorption très complète (75 % du CO^2 total, d'après mes renseignements). Ils nécessitent une force motrice assez considérable, une surveillance active et des réparations fréquentes ; en outre, la marche n'en est pas tout à fait automatique ni continue.

On emploie aussi souvent comme absorbeurs de longues caisses dans lesquelles sont installées des roues munies de palettes en forme de cuiller ; on y verse de la potasse de façon à former une couche de quelques centimètres. On place à la suite les unes des autres plusieurs de ces caisses ; elles sont longues de 6 mètres, larges de 1 mètre ; la solution et les gaz circulent en sens inverse, suivant la longueur des appareils. Ces absorbeurs sont assez efficaces (absorption de 75 %) mais ils nécessitent aussi une force motrice assez considérable et il faut souvent réparer les roues.

La figure représente un dispositif d'absorbeurs combinés. La solution diluée que renferme le bassin K est prise par une pompe H et refoulée dans l'extrémité supérieure de la tour G. La solution sort de la canalisation au moyen d'une embouchure de Körting. La partie inférieure de la tour, qui ne contient pas de coke, est constamment remplie d'une fine pluie de solution. L'embouchure supérieure donne, en outre, une bonne répartition du liquide dans la tour. La solution, qui arrive au bas de la tour G et qui a déjà absorbé une notable quantité d'acide carbonique, s'écoule, par un siphon, dans une seconde partie de l'appareil d'absorption, la chambre de saturation F. C'est une caisse fermée, allongée, remplie jusqu'à une certaine hauteur, qui dépend de la pression que donne le ventilateur, de la solution venant de la tour. Dans cette partie de l'appareil, sont immergés un certain nombre de tubes en forme de demi-canaux renversés, comme le montre la figure. Le gaz arrive sous le tube inférieur, en remplit la capacité, puis passe dans ceux placés au-dessus. Le gaz est donc, dans ces conditions, en contact avec une large surface de solution et soumis, en même temps, à une certaine pression. Dans l'espace libre, au-dessus de la solution, est installée une roue à palettes.

Un appareil tout analogue pourrait certainement être employé avec avantage comme chambre de saturation pour d'autres absorbeurs, surtout si l'on emploie un compresseur permettant d'atteindre une pression de 2 ou 3 mètres d'eau.

La solution saturée qui sort du récipient F se rassemble dans un réservoir L ; elle est reprise par la pompe I, traverse les réchauffeurs M et O et arrive à la chaudière C. Elle traverse cette chaudière en sens inverse des gaz du foyer, cède tout l'acide carbonique qu'elle a absorbé et coule, à une température un peu supérieure à 100° dans le réchauffeur M. Cet appareil est analogue à une chaudière tubulaire, la solution sortant de la chaudière y cède une partie de sa chaleur et élève à 60° la température de la solution, riche en acide carbonique, qui se rend à la chaudière. On épargne ainsi du combustible en quantité importante. La solution pauvre quitte cet appareil à la température de 45° environ qu'un réfrigérant à eau N abaisse encore à 30° ou 35° avant que le liquide arrive au bassin K pour recommencer son cycle d'opérations.

L'anhydride carbonique, mélangé de vapeur d'eau qui sort de la chaudière, traverse d'abord le réchauffeur O, analogue au réchauffeur M. La solution venant de M entre dans O à la température de 60° environ ; dans ce dernier, elle atteint 90° et l'acide carbonique commence déjà à se dégager. L'installation générale de ces appareils permet donc une épargne considérable en combustible et en eau de réfrigération ; il n'existe cependant, à ma connaissance, qu'en un nombre restreint de fabriques.

Pour que la marche soit rationnelle, il est de toute importance que la quantité de chaleur perdue soit la plus faible possible.

On arrivera à une fabrication économique à condition d'employer le plus possible des appareils permettant l'échange de calorique entre les solutions riches et pauvres en CO^2.

Une autre condition d'économie réside dans la construction de la chaudière ou séparateur. Souvent cet appareil est construit d'une façon irrationnelle et imparfaite.

On emploie encore souvent des chaudières de Cornwall ou des chaudières tubulaires ; à l'une des extrémités arrive la solution froide, elle s'écoule à l'autre extrémité après avoir dû bouillir. La solution riche, froide, se mélange au liquide bouillant et, au lieu que tout l'acide carbonique soit éliminé, on n'obtient jamais, avec ces chaudières primitives, que des solutions contenant encore du bicarbonate. La puissance absorbante d'un tel liquide est naturellement beaucoup amoindrie. L'ébullition elle-même n'est pas régulière, cela du fait du mélange continuel de la solution froide à la solution bouillante. Tous ces inconvénients peuvent être évités si l'on divise la chaudière en compartiments longitudinaux disposés de telle sorte que le liquide ne puisse passer de l'un à l'autre qu'aux deux extrémités de la chaudière. Les compartiments sont chauffés par les gaz du foyer circulant en sens inverse de la solution. On obtiendra ce résultat en logeant dans chaque compartiment un tube longitudinal où circulent les gaz chauds. Dans une chaudière de ce genre, chaque particule de solution est soumise, durant son long parcours, à une chaleur toujours plus intense. La solution qui sort de la chaudière ne doit plus contenir de bicarbonate et sa puissance absorbante est maxima.

On n'a pas indiqué, sur le schéma représentatif d'une installation pour la production du CO^2 pur, un réfrigérant destiné à purger le gaz obtenu de la vapeur d'eau, ni le gazomètre où il se rassemble.

Le dispositif de liquéfaction par compression étant exclusivement du domaine de la physique et de la mécanique appliquée, nous n'en parlerons pas ici.

Pour terminer, nous dirons quelques mots de la fabrication de l'acide carbonique à partir de la pierre à chaux et de la magnésite. Outre l'action des acides sulfurique ou chlorhydrique, qui ne peut entrer en ligne de compte pour de grandes installations, on employait, jusqu'à il y a quelques années, dans beaucoup de fabriques allemandes, le procédé par cornues (calcination en cornues de fer), surtout pour la magnésite Ce procédé a été abandonné quand les prix commencèrent à baisser, à cause des dépenses considérables en combustible et en réparation. Je crois néanmoins que cette méthode serait viable si l'on employait des fours bien construits où la récupération de la chaleur soit complète.

La préparation à l'état pur de l'acide carbonique contenu dans les gaz des fours à chaux ou à magnésite (30 %), se fait en grand, par le procédé Ozouff, tel que nous l'avons décrit dans son application aux gaz provenant de la combustion du coke.

La fabrication du sulfate de magnésium et son contrôle analytique.

Par **M. A. Minozzi.**

(*La chimica industriale*, Vol. II, p. 356).

La fabrication des apprêts pour coton, du papier dit glacé ; la préparation des sels de magnésium, du blanc fixe, de l'alun, la teinture de la laine au moyen de colorants d'aniline, la pyrotechnie et l'industrie chimico-pharmaceutique consommant annuellement d'énormes quantités de sulfate de magnésium. Jusqu'en 1870, ce sel était obtenu par évaporation de l'eau d'Epsom, employée aussi à la préparation, par double décomposition, du chlorure de magnésium. A l'état naturel, le sulfate de magnésium se trouve dans un grand nombre d'eaux minérales dites amères, et il constitue la kiéserite ($MgSO^4H^2O$) et la reichardite ou epsomite ($MgSO^4 . 7 H^2O$). Les riches gisements de Stassfurt le contiennent, sous forme de sel double, et il constitue alors la kaïnite, la schönite et la polybalite.

On peut soumettre, au point de vue de la fabrication du sulfate de magnésium, ces minéraux à l'action de l'acide sulfurique et obtenir, de cette manière, des solutions dont on peut extraire le sel en question par concentration et cristallisation.

Dans la fabrique établie à Jarrow, près de South Shields, les eaux-mères renferment, suivant une analyse de Richardson, pour 70 000 parties :

Acide sulfurique libre	2697,61
Sulfate de magnésium	8190,40
Sulfate d'aluminium	853,24
Sulfate de potassium	3693,32
Sulfate manganeux	106,06
Sulfate ferreux	3026,67
	18567,30

et, suivant le même auteur, le sel cristallisé a la composition suivante :

Acide sulfurique (SO^3)	32,26
Oxyde de magnésium	15,35
Oxyde ferreux	1,73
Oxydes de nickel et de cobalt	0,12
Oxyde de calcium	0,09
Hydrate d'aluminium	1,33
Oxyde de potassium	0,33
Eau	48,29

Suivant Stohmann, la composition en est :

Sulfate de magnésium	27,91
Sulfate ferreux	8,39
Sulfate d'aluminium	2,42
Sulfate de potasssium	2,85
Acide sulfurique libre	11,94
Chlorure ferreux	0,57
Eau de cristallisation	43,35
Sable	0,57

A Strassfurt, on traite la carnallite et on précipite l'hydrate de magnésium par la chaux ; le précipité est alors dissous dans l'acide sulfurique.

En Angleterre, où se trouvent d'importants gisements de kiéserite, minéral à 80-90 °/₀ de $MgSO^4H^2O$, on extrait le sel, en soumettant la matière première à une action prolongée d'eau bouillante. La solution que l'on obtient de cette manière donne, par cristallisation, un produit assez pur.

Mais les matières premières les plus importantes, au point de vue de la fabrication du sulfate de magnésium, sont certainement les minéraux qui contiennent le métal sous forme de carbonate, d'autant plus qu'on peut obtenir le sulfate comme produit accessoire dans la fabrication de l'acide carbonique liquide ou des eaux gazeuses artificielles.

Parmi les minéraux de magnésium, c'est sans conteste la dolomie qui est la plus répandue. Sa composition correspond assez sensiblement à la formule $CaCO^3.MgCO^3$, mais elle peut ne renfermer que 25-26 °/₀ d'oxyde de magnésium.

J'avais analysé une dolomie originaire de Traversella, proposée pour la fabrication du sulfate de magnésium.

Voici les résultats obtenus :

Oxyde de magnésium	21,40
Oxyde de calcium	29,72
Oxydes de fer et alumine	0,43
Silice	3,93
Perte au rouge vif	43,95
Non dosé	0,57

Une variété de dolomie, également destinée à la fabrication du sulfate de magnésium, avait été analysée par Richardson qui y avait trouvé :

Anhydride carbonique	47,12
Oxyde de calcium	27,49
Oxyde de magnésium	22,22
Résidu insoluble	3,17

En Angleterre, on produisait annuellement, avant l'emploi de la kiéserite, environ 120 000 quintaux de sulfate de magnésium, au moyen de dolomie brute ou préalablement calcinée.

La fabrication du sulfate de magnésium au moyen de dolomie brute présente cependant un grand inconvénient, en ce sens qu'on obtient un produit peu pur, cristallisant mal, laissant un fort résidu insoluble et nécessitant une grande quantité d'acide sulfurique. C'est pourquoi on calcine la dolomie, avant de s'en servir, pour la fabrication du sulfate de magnésium et on lave le produit calciné avec une grande quantité d'eau, opération qui a pour but d'enlever la majeure partie de chaux, tout en laissant presque intact l'oxyde de magnésium.

La dolomie, dont la composition est indiquée plus haut, avait, suivant Richardson, la composition suivante, après calcination et lavage :

Oxyde de calcium	7,34
Oxyde de magnésium	44,41
Eau	32,51
Résidu insoluble	15,74

Cette dolomie, traitée par l'acide sulfurique, fournit une solution qui abandonne, par évaporation et cristallisation du sulfate de magnésium assez pur (97-98 °/₀ $MgSO^4.7H^2O$).

Le minéral magnésien qui vient ensuite est le carbonate neutre ou giobertite, improprement appelé magnésite. Ce minéral est abondamment répandu à l'état amorphe, plus rarement sous forme de cristaux rhomboédriques, et se rencontre dans un grand nombre d'endroits du Tyrol, de la Silésie, de la Norvège, de la Hongrie, de la Grèce, etc.

En Italie, les mines de Casellette, de Traversella, de Valle della Torre, de Givoletto, de Castellamonte,

de Baldissero, situées toutes dans le Piémont, fournissent la majeure partie de sulfate de magnésium consommé par l'industrie italienne.

La giobertite du Piémont présente généralement une structure compacte, et elle est accompagnée de magnésite ($2 MgO . 3 SiO^2 . 2 H^2O$), de silice libre et d'une petite quantité d'oxyde de fer et d'alumine.

Voici la composition moyenne que j'avais trouvée pour ce minéral.

	Perte au rouge	Oxyde de magnésium	Oxyde de calcium	Silice	Oxyde de fer et alumine
Givoletto	46,83	34,75	1,83	14,63	2,81
Caselette	46,12	36,13	0,94	15,54	1,17
Setturio	47,45	37,72	1,45	12,37	1,22
Valle della Torre	49,03	36,37	0,23	13,43	0,94
Castellamonte	45,98	41,45	traces	12,05	0,36
Baldissero	45,17	40,36	0,45	13,23	0,68
Frankenstein	46,05	46,52	0,67	5,25	1,51

La giobertite permet d'obtenir, dès la première cristallisation, un produit marchand, et cela par suite de la présence de petites quantités de chaux seulement, ce qui fait que la solution de sulfate de magnésium est, pour ainsi dire, exempte de sulfate de calcium

La fabrication du sulfate de magnésium, en partant de la giobertite, est presque toujours liée à la production d'acide carbonique liquide, et, à ce point de vue, on peut suivre deux procédés différents : calcination du minéral dans des fours *ad hoc* ou bien attaque du minéral, réduit en poudre fine, par l'acide sulfurique, en vase clos. La pénurie de combustible fossile à bon marché ne permet pas de suivre, en Italie, le premier procédé qui exige moins de temps et moins de main-d'œuvre. On est donc forcé d'employer l'attaque par l'acide sulfurique.

Pour pouvoir recueillir l'acide carbonique mis en liberté, l'opération se fait dans de grandes cuves en bois, doublées de plomb et fermant hermétiquement par un couvercle muni d'une trémie, destinée à laisser passer le minéral pulvérisé, et d'un tube, pour la sortie de l'anhydride carbonique, qui, avant d'être recueilli dans le gazomètre, passe à travers une tour filtrante. Un agitateur mécanique à palettes, un serpentin, ayant pour but le chauffage à la vapeur, deux tubes de plomb reliés aux appareils distributeurs de l'eau distillée et de l'acide sulfurique et un gros tube de vidange complètent cette espèce de malaxeur.

Le minéral, pulvérisé dans un moulin à boulets est tamisé au tamis n° 40 et introduit dans la cuve. Là il est arrosé d'une quantité d'eau telle qu'il forme avec l'acide sulfurique à 52-53° Bé, employé à sa décomposition, une solution de sulfate de magnésium marquant 28-29° Bé. La quantité d'acide nécessaire est exactement calculée et on le laisss couler lentement sur la masse, maintenue en mouvement par l'agitateur mécanique, et chauffée à la vapeur à 80-90°.

L'attaque dure environ 3-4 heures, de sorte qu'on peut faire trois opérations par jour, et chaque cuve, ayant une capacité de 2-2,5 mètres cubes peut recevoir 12-15 quintaux de giobertite par jour.

L'attaque terminée, on laisse s'écouler la solution de sulfate de magnésium, mélangée au résidu insoluble et encore chaude, dans de grands bacs doublés de plomb.

On neutralise le léger excès d'acide par de l'hydrate de magnésium.

La solution neutre de sulfate de magnésium, obtenue par décantation, après repos plus ou moins prolongé, ou par filtration sur un filtre-presse, est transvasée dans des concentrateurs à pression réduite.

Lorsque sa densité a atteint 40° Bé à 50-60° C., on considère l'opération de la concentration comme terminée, on reçoit la solution dans des bacs en cuivre, et on la refroidit rapidement, pour obtenir un produit en fins cristaux.

Les gros cristaux sont redissous, la solution à 28-29° Bé qui en résulte, de même que les eaux-mères retournent aux concentrateurs.

Comme on voit par cette brève description, la fabrication du sulfate de magnésium doit être sous le contrôle constant du chimiste. C'est seulement en se basant sur des résultats analytiques qu'on peut s'attendre à un bon rendement et à un emploi économique de la matière première.

Détermination de la valeur du minéral. — La giobertite renferme, dans les conditions ordinaires, 1-4 °/₀ d'eau, en partie combinée, en partie mécaniquement absorbée. Mais lorsque le minéral a été exposé à la pluie et qu'il est imbibé d'eau, il faut faire un dosage de l'eau. Dans ce but, on concasse 1 kilo de minéral en morceaux de la grosseur d'une noisette et on les chauffe dans une étuve à 100° C., jusqu'à poids constant. La giobertite peut absorber jusqu'à 12-13 °/₀ d'eau.

La détermination de la teneur en oxyde de magnésium se fait de la manière suivante : 5 grammes de minéral pulvérisé sont traités à l'ébullition par 15 centimètres cubes d'acide nitrique d. 1,40 et 20 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré.

Après une demi-heure d'ébullition, on laisse refroidir, on dilue à 250 centimètres cubes, on mélange bien et on filtre sur un filtre sec. 50 centimètres cubes de liqueur filtrée, correspondant à 1 gramme de matière, sont additionnés de 50 centimètres cubes d'eau, de 20 centimètres cubes de citrate d'ammonium (solution d'acide citrique à 40 °/₀ saturée par l'ammoniaque), de 50 centimètres cubes d'ammoniaque d. 0,92 et de 20 centimètres cubes de solution de phosphate d'ammonium à 10 °/₀.

On agite la liqueur, pendant une demi-heure, avec l'agitateur de J. Scharfer, on recueille sur un filtre le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, on lave à l'eau ammoniacale à 2,5 °/₀, on dessèche, calcine et pèse le pyrophosphate de magnésium, dont le poids, multiplié par 0,36036, représente la quantité d'oxyde de magnésium contenu dans la prise d'essai.

Pour déterminer la valeur d'un minéral, on ne doit pas se borner à rechercher la quantité d'oxyde de magnésium qu'il renferme, parce que la présence de grandes quantités de chaux, de silice, d'oxydes de fer et d'alumine diminue sa valeur.

Toutes choses égales, on devra donner la préférence à un minéral contenant 4-5 % de silice.

Détermination de la quantité d'acide. — Cette détermination se fait généralement à l'aide du calcul stœchiométrique, la nature et la quantité des bases contenues dans le minéral et salifiables par l'acide sulfurique étant très exactement connues.

Mais le dosage de tous les composants du minéral, dosage qui doit être fait pour chaque nouvelle partie arrivant à l'usine, ne constitue certainement pas une opération facile et rapide.

Après avoir suivi, pendant un certain temps, un procédé de dosage gravimétrique, basé sur la différence de poids des oxydes et des sulfates provenant de 1 gramme de minéral, je me suis arrêté finalement au procédé volumétrique suivant, assez simple et permettant de terminer l'opération en une heure à peu près. On fait bouillir, au réfrigérant à reflux, 1 gramme de minéral en poudre fine, avec 50 centimètres cubes d'acide sulfurique demi-normal. Après une demi-heure d'ébullition, on titre l'excès d'acide par la soude demi-normale, en fréquence de méthylorange, comme indicateur.

Le nombre de centimètres cubes d'acide sulfurique ayant pris part à la réaction, multiplié par 49, indique la quantité, en kilos, d'acide monohydraté nécessaire pour décomposer un quintal de giobertite, d'où il est facile de calculer le volume d'acide des chambres employé à la décomposition.

En pratique, cette quantité doit être augmentée de 0,2-0,5 %, pour avoir une lessive acide. De cette manière, on est certain que l'acide employé est en quantité suffisante pour se combiner à la totalité d'oxyde de magnésium en présence, et, d'un autre côté, cette quantité n'est pas trop forte, au point de vue de la neutralisation intérieure par l'hydrate de magnésium.

Détermination de l'acidité des lessives. — 100 centimètres cubes de lessive filtrée sont additionnés de quelques gouttes de méthylorange et déterminent la quantité de soude demi-normale nécessaire pour saturer tout l'acide. Connaissant la quantité d'hydrate de magnésium qui se précipite, dans ces conditions, il est facile d'en déterminer, par un simple calcul, la quantité pour neutraliser la solution acide de sulfate de magnésium.

Quand cette solution est devenue réellement neutre, le fer et l'aluminium se précipitent sous forme d'hydrates qu'on peut éliminer par filtration, en même temps que le résidu insoluble.

Si les lessives étaient acides, le sel cristallisé serait souillé par la présence d'hydrate ferrique.

Determination des résidus. — Pour contrôler efficacement la marche de la fabrication, on prélève un bon échantillon moyen de résidus, après lavage et passage au filtre-presse, et on y dose l'oxyde de magnésium qui a pu échapper à l'action de l'acide sulfurique ou rester dans les eaux de lavage.

Tout d'abord, on détermine l'humidité; on dose l'oxyde de magnésium sur une portion de 10 grammes, et une autre portion de 10 grammes sert à la détermination des substances solubles dans l'eau. Dans le premier cas, on traite la prise d'essai par 15 centimètres cubes d'acide nitrique et 20 centimètres cubes d'acide sulfurique, on porte à l'ébullition, pendant une demi-heure, on dilue à 250 centimètres cubes, et on filtre. On prélève 100 centimètres cubes de liqueur filtrée, on ajoute 50 centimètres cubes d'eau, 20 centimètres cubes de solution citrique, 100 centimètres cubes d'ammoniaque (d. 0,92) et 20 centimètres cubes de solution de phosphate d'ammonium.

Pour doser l'oxyde de magnésium qui se trouve dans le résidu à l'état soluble, on procède de la même manière, si ce n'est qu'on traite la prise d'essai (10 grammes) par l'eau distillée.

La quantité d'oxyde de magnésium ayant échappé à l'action de l'acide sulfurique ne doit pas être supérieure à 1 %.

Voici la composition du résidu provenant d'une giobertite riche en oxyde de calcium et mal travaillée :

Silice	60,92 %
Oxyde de magnésium	10,03 »
Oxyde de calcium	9,08 »
Oxydes de fer et alumine	7,33 »
Anhydride sulfurique	8,59 »
Perte au rouge	4,55 »

Une giobertite riche en oxyde de magnésium, presque exempte d'oxyde de calcium et bien travaillée avait laissé un résidu de la composition centésimale suivante :

Silice	83,55 %
Oxyde de magnésium	4,15 »
Oxyde de calcium	0,46 »
Oxydes de fer et alumine	8,35 »
Anhydride sulfurique	2,75 »
Anhydride carbonique	0,53 »

Détermination du titre en alcali des liquides contenant des hypochlorites, des chlorates et des chromates.

Par **M. H. von Huber.**

(*Zeitschrift für Elektrochemie*, VII. p. 396.)

Sur le conseil de M. Winteler, je me suis proposé d'étudier un procédé de dosage des alcalis libres, en présence de chromates, d'hypochlorites et de chlorates. En effet, le brevet Imhoff (D. R. P. 110505, du 29 mars 1898) et le travail de M. Müller [1] sur la production électrolytique des chlorates, bromates et iodates alcalins, ont donné de l'actualité à cette question. Ces publications traitent de l'élévation de rendement qu'on obtient en électrolysant, en présence de chromates, les sels halogénés des alcalis, pour préparer les sels oxy-halogènes. Le brevet lui-même ne renferme aucune indication sur le mode d'analyse employé ; M. Müller décrit la méthode qu'il emploie pour doser les hypochlorites et l'oxygène combiné total et à l'état de chlorate, mais il n'indique pas comment on pourrait titrer l'alcali en solution.

Deux causes rendent cette titration difficile : l'hypochlorite détruit les indicateurs ordinairement employés et, sous l'action de l'acide qu'on emploie, le chromate neutre se transforme en bichromate. De plus la coloration intense des solutions, même diluées, de ce sel rend le point de neutralisation difficile à saisir.

On commença par étudier des solutions à 1 $^0/_0$, 5 $^0/_0$ et 10 $^0/_0$ de chromate neutre de potasse, en les titrant avec et sans indicateur. Sans indicateur, le virage n'est pas net et se fait peu à peu.

Avec le méthylorange, le virage se fait nettement au moment où tout le chromate est transformé en bichromate. Quant à la phénolphtaléine elle est décomposée par le chromate.

On peut donc, en présence de chromate, titrer les alcalis libres en employant le méthylorange comme indicateur si la teneur en chromate est connue. Mais ce cas est plutôt rare. La méthode n'est donc pas applicable dans tous les cas.

Le procédé le plus pratique est de précipiter le chromate par le chlorure de baryum, en filtrant si la teneur en chromate est supérieure à 1 $^0/_0$, et de titrer ensuite.

Pour neutraliser l'action des hypochlorites, le plus simple est de les éliminer par un agent réducteur neutre comme le sulfite ou l'hyposulfite de soude.

Comme mode opératoire, on additionne le liquide à titrer de sulfite ou d'hyposulfite de soude, on précipite le chromate par le chlorure de baryum et on filtre s'il y a lieu. On titre alors sans difficultés. Les résultats sont absolument satisfaisauts.

Nouveautés dans la fabrication de l'acide azotique.

Par **M. R. Hasenclever.**

(*Die chemische industrie*, XXIV. 189.)

La fabrication actuelle de l'acide azotique se résume à chauffer, dans une chaudière ou un cylindre de fonte, du salpètre et de l'acide sulfurique et à condenser l'acide mis en liberté dans un appareil en grès. Une fois que tout l'acide a été chassé par chauffe lente jusqu'à 300°, on interrompt l'opération et on laisse écouler le résidu fluide qui est du bisulfate Avant de recharger la chaudière, on la laisse refroidir durant plusieurs heures.

Il est évident que ce chauffage à haute température et ce refroidissement alternatifs présentent de nombreux inconvénients : détérioration rapide de la chaudière et de l'appareil en grès, dépense exagérée en charbon. En outre, la composition de l'acide distillé varie constamment au cours de l'opération. Il est d'abord concentré et riche en chlore et en acide nitreux ; à la fin, quand la température est plus élevée il distille de l'eau et l'acide est plus dilué. Pour préparer l'acide ordinaire à 40° ou 42° Bé , on emploie de l'acide sulfurique à 60°, pour les acides plus concentrés, on sèche le salpêtre et on se sert d'acide sulfurique à 66°.

Tout fabricant connaît la nécessité de régler avec soin le feu, au début et à la fin de l'opération, pour éviter que la masse ne déborde. C'est surtout à la fin de l'opération qu'il faut prendre beaucoup de précautions, sans cela le liquide déborderait infailliblement, bien que la capacité de la chaudière soit égale à trois ou quatre fois le volume du bisulfate final.

On ne connaît pas de modifications réelles de cette méthode. Il n'existe qu'un procédé de marche continue, celui de Preutice (D. R. P. 79645). Mais son appareil ne s'est pas répandu dans les usines. L'introduction mécanique du salpètre et de l'acide sulfurique dans des proportions déterminées présente de sérieuses difficultés. La subdivision de l'appareil de Preutice en plusieurs compartiments suppose que la masse en réaction conserve constamment la même fluidité, or ce n'est pas le cas. En tous cas, il faut employer une quantité d'acide sulfurique plus considérable que dans l'autre système pour que le contenu de l'appareil soit suffisamment fluide et se répartisse également dans les compartiments.

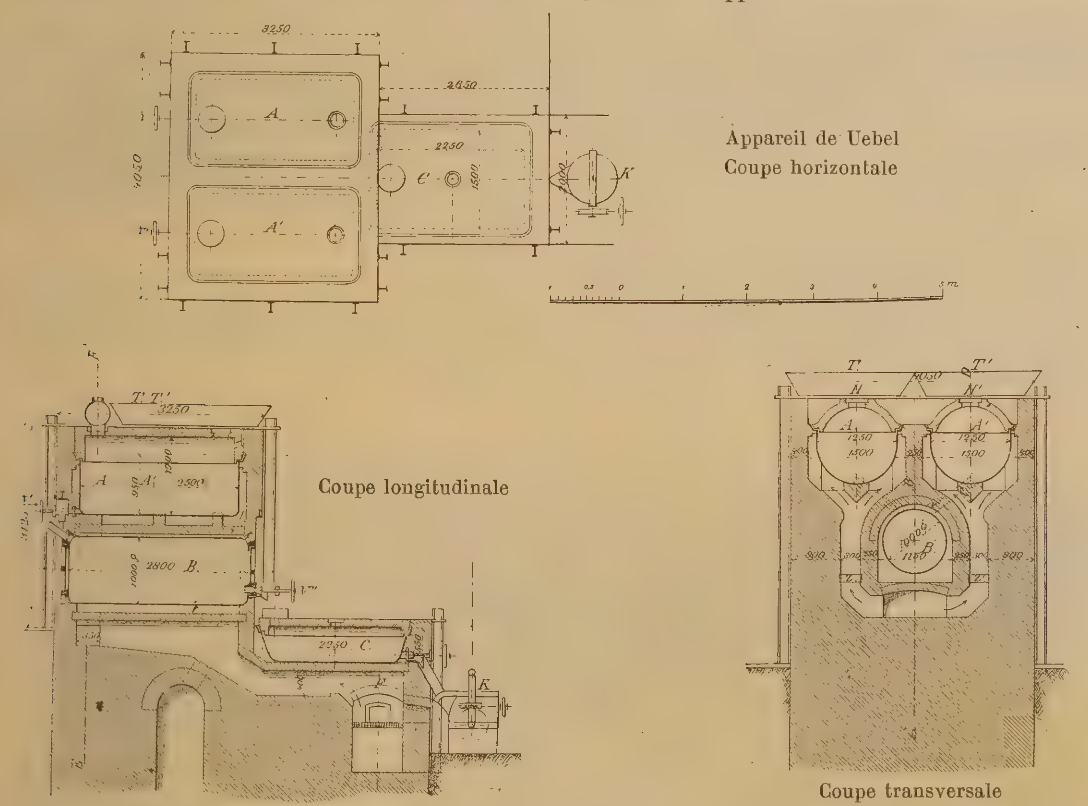
---

(1) *Zeits. f. Elek.*, V, n° 41.

Tous les autres perfectionnements apportés à la fabrication de l'acide azotique ne portent pas sur la décomposition même du salpêtre, mais se rapportent surtout aux appareils de condensation, de façon qu'on obtienne, du premier coup, le produit le plus pur possible. Dans cet ordre d'idée, les dispositifs les plus remarquables sont les suivants : procédé Griesheimer (D. R. P. 59099), procédé Guttmann-Rohrmann (D. R. P. 63799 et 73421) et procédé Valentiner (D. R. P. 63207) qui préconise la distillation sous pression réduite pour l'obtention d'un acide pur.

Ce n'est que récemment qu'à la « Chemische Fabrik Rhenania », M Uebel a inventé un procédé et un appareil remédiant totalement aux inconvénients que nous avons signalés, dans la préparation de l'acide azotique. Ce procédé permet, tout en réduisant les frais d'installation et de fabrication, de produire, d'une façon continue, de l'acide azotique séparé en acide fort et acide dilué. On peut obtenir de l'acide azotique concentré sans employer de l'acide sulfurique à 66°, ce qui permet d'utiliser directement les acides nitreux résiduels.

Le procédé repose, en principe, sur ce fait, découvert par l'inventeur, qu'en chauffant à 300° du bisulfate et de l'acide sulfurique dilué, il ne se dégage que de l'eau et que les polysulfates qui se forment ainsi peuvent servir à remplacer l'acide sulfurique pour décomposer le salpêtre. Sa disposition des appareils est basée sur l'observation suivante : en laissant couler du bisulfate renfermant de l'eau et de petites quantités d'acide azotique (donc du bisulfate d'où l'acide azotique n'a distillé qu'à basse température) dans une seconde chaudière renfermant du bisulfate chauffé à 300°, les derniers restes d'acide azotique et d'eau sont rapidement chassés sans qu'il se produise de mousse. On obtient une fabrication continue en combinant deux appareils pour la décomposition du salpêtre, juxtaposés et branchés sur une même canalisation. On les charge alternativement et on les décharge dans une chaudière inférieure. Les figures ci-jointes indiquent la disposition des appareils.



Deux chaudières A et A' placées sur un même plan, sont alternativement chargées de salpêtre et — en supposant que l'on fabrique de l'acide concentré — de polysulfate, puis chauffées. Lorsque l'on a chassé la majeure partie de l'acide azotique, le contenu de la chaudière est évacué dans la chaudière inférieure B, qui renferme continuellement du bisutfate. chauffé et d'où se dégagent les derniers restes d'acide azotique. Le bisulfate de cette chaudière s'écoule dans un récipient de fonte, C, renfermant de l'acide sulfurique en proportion convenable et également porté à une température élevée. L'eau d'hydratation de l'acide se dégage en vapeur qui sont aspirées par un ventilateur. La moitié du polysulfate formé est ramenée dans la chaudière supérieure pour décomposer une nouvelle charge de salpêtre. Si l'on n'a pas prévu d'autre application du polysulfate en excès, on ne traite que la moitié du bisulfate de la chaudière B par l'acide sulfurique, on évacue à part l'autre moitié et on l'emploie ou la vend comme bisulfate.

Le foyer F, chauffe d'abord le récipient C', puis la chaudière B, tous deux protégés du contact direct de la flamme par des voûtes réfractaires Les gaz formés circulent ensuite autour de la chaudière

A ou de la chaudière A'. Ces deux chaudières supérieures, qui servent à la première décomposition du salpêtre, sont ainsi portées à une température de 170° à 200°. Le canal de décharge de B dans C, muni de l'obturateur V'', est disposé de telle sorte que la chaudière B ne marche jamais à vide mais qu'il y reste toujours une couche de bisulfate. Dans le récipient B, le bisulfate est maintenu continuellement à une température de 280° à 300°, afin qu'on chasse les dernières traces d'eau et d'acide du contenu de la chaudière supérieure qui s'y écoule et qu'on atteigne la température de déshydratation du polysulfate à former.

Le mode opératoire est le suivant :

Le foyer est mis en marche ; une des chaudières supérieures, A, par exemple, est chargée de 400 kilogrammes de salpêtre préalablement desséché sur la sole T. L'introduction du salpêtre se fait par l'ouverture H qui est munie d'une bonne fermeture, rendue hermétique par la couche de salpêtre qui la recouvre. Cela fait, on introduit peu à peu le polysulfate, contenu dans le verseur K, au moyen d'un tube en S', soit directement soit après jauge dans des mesureurs.

Pour la mise en marche, comme on n'a pas de polysulfate, on le remplace par de l'acide sulfurique. L'introduction du polysulfate chauffé à 120° ou 150° doit se faire peu à peu, afin d'éviter une distillation trop rapide de l'acide azotique. L'opération se fait en 1/2-1 heure, suivant la quantité de salpêtre. Pendant ce temps, le registre Z est fermé et le registre Z' ouvert. On ouvre ensuite Z pour chauffer la chaudière A. Lorsque le contenu de cette chaudière a atteint 170°, la plus grande partie de l'acide azotique est chassée, et la masse fondue, très fluide, n'en contient plus qu'une faible proportion ainsi que de l'eau en quantité variable suivant le degré de dessiccation du salpêtre et l'hydratation du polysulfate. On fait alors écouler lentement cette masse dans la chaudtère B au moyen du canal de vidange V. Par cette opération on chasse le résidu d'acide azotique en évitant complètement la production si désagréable de mousse, qui a lieu avec l'ancien procédé.

La chaudière B reste en cet état jusqu'à ce que le contenu de la chaudière A', chargée entre temps, soit prêt à y être versé. Cela dure 3 heures et demie à 4 heures. On décharge alors le contenu de B dans le récipient C, où s'écoule aussi de l'acide sulfurique à 60° ou de l'acide résiduel. La chaudière B est alors prête à recevoir le contenu de A'. Une fois une chandière supérieure vidée, on la laisse refroidir en fermant le registre qui lui correspond. Puis on fait passer le polysulfate dans le verseur K qui peut être déplacé de façon à arriver au niveau de l'orifice de charge des chaudières A et A''. L'opération marche ainsi d'une façon continue, les chaudières étant chargées alternativement, toutes les quatre heures environ, de salpêtre et de polysulfate. On peut, de la même façon et avec la même économie de combustible, se servir d'acide sulfurique au lieu de polysulfate pour décomposer le salpêtre. C'est ce que l'on fera si l'on ne veut pas obtenir de l'acide azotique très concentré, ou si, comme c'est le cas avec le procédé de contact, l'acide sulfurique concentré n'est pas plus cher que l'acide dilué. Dans ce cas, on supprime la chaudière C, si l'on n'a pas prévu une application spéciale du bisulfate (1).

Si l'on compare les frais d'installation d'une usine pour l'ancien procédé et pour le procédé Uebel, on arrive aux résultats suivants : A production égale, l'installation complète des nouveaux appareils de production et de condensation occupe une surface moitié moindre que celle des anciens. Les bâtiments sont donc moitié meilleur marché, les frais d'enmurement et d'érection des appareils de fonte sont aussi beaucoup moindres. La marche étant continue, il suffit des mêmes appareils de condensation pour produire une quantité double d'acide.

L'utilisation du calorique étant meilleure, la dépense en combustible est notablement réduite. Les ouvriers ont moins à s'occuper de la marche des fours et le travail est réparti régulièrement toute la journée, ce qui fait que la main-d'œuvre revient à un prix moins élevé.

Sur l'historique du procédé de contact pour la fabrication de l'acide sulfurique

Par **M. A. Bauer.**

(*Oesterreiche chemiker Zeitung*- 1er avril 1901.)

L'exposition de la maison J. David Starck excita un grand intérêt à l'Exposition universelle de Vienne, en 1873 ; elle montrait, dans tous ses détails, la fabrication de l'acide sulfurique fumant ou de Nordhausen ; elle montrait aussi qu'on se faisait, jusque-là, beaucoup d'idées fausses sur la forme et la grandeur des cornues ainsi que sur la préparation des matières premières. Bientôt après (1875), les beaux travaux de M. Clemens Winckler, sur l'oxydation directe de l'acide sulfureux par l'oxygène au contact de la pierre ponce platinée, vinrent transformer cette fabrication. Mais si l'industrie de l'acide fumant progressait dans ce sens, le procédé des chambres de plomb subsistait intact.

Durant les dix dernières années du siècle qui vient de finir, on a remarqué à plusieurs reprises que la « Badische Anilin und Soda-Fabrik » produisait chaque année de plus grandes quantités d'acide

(1) M. Uebel a fait observer, il y a plusieurs années qu'en faisant couler de l'acide sulfurique dilué dans du bisulfate fondu, il ne se dégage que de la vapeur d'eau et qu'il se forme d'abord des sels répondant à la formule $NaHSO^4 . H^2SO^4$; en ajoutant de nouveau de l'acide sulfurique et chauffant plus haut, un sel $Na^2S^2O^7 . 3H^2SO^4$. Il a donné le nom de polysulfate à ces sels et aux produits intermédiaires. Il n'y a pas de doute que ces composés agissent comme l'acide sulfurique fumant, ils ne peuvent naturellement être employés que là où la présence de sels de sodium n'est pas nuisible.

sulfurique fumant et d'anhydride sulfurique sans augmenter le nombre de ses chambres de plomb. Mais ce n'est qu'à l'Exposition universelle de 1900 qu'on put se rendre compte, d'une façon tangible, que l'industrie de l'acide sulfurique se trouvait au moment d'une transformation totale. Le procédé anglais des chambres de plomb est sur le point d'être partout remplacé par un procédé plus simple, introduit dans l'industrie par les fabriques allemandes, la préparation directe de l'anhydride sulfurique au moyen d'une substance agissant par contact.

En principe, ce procédé n'est pas nouveau. Il a été essayé il y a soixante-dix ans et breveté par un fabricant de vinaigre, de Bristol, du nom de Peregrine Phillips (1). Quand le brevet fut signalé par les journaux, le Dr Dingler mit en doute que le platine fut susceptible de provoquer la combinaison de l'oxygène et de l'acide sulfureux. Les expériences de Döbereiner et de G. Magnus prouvèrent cependant la vérité de cette assertion.

Ce dernier savant expliqua en particulier que l'acide sulfureux se combine à l'oxygène de l'air, lorsque, préparé par combustion du soufre ou des pyrites dans un four approprié, on le mélange à la quantité voulue d'air et qu'on dirige les gaz dans des tubes de platine ou de porcelaine renfermant du platine ou de la mousse de platine et chauffés au rouge.

Phillips avait aussi étudié la transformation de l'anhydride sulfurique ainsi produit en acide. Il préconisa finalement une chambre garnie de plomb intérieurement, remplie de morceaux de quartz sur lesquels on ferait ruisseler de l'eau (un peu à la façon des anciennes tours de condensation) et dans laquelle on dirigerait l'anhydride. Le liquide sortant était repris par une pompe pour circuler de nouveau dans l'appareil.

La découverte du fabricant de Bristol n'eut, alors, aucune importance pratique et si cette méthode, dont les bases étaient parfaitement connues en 1831, il y a donc soixante-dix ans, s'est acquis droit de cité dans l'industrie actuelle, c'est grâce aux modifications qu'y ont apportées de longues et difficiles recherches.

Cet important progrès de la fabrication de l'acide sulfurique montre bien à quel point la voie est souvent longue et pénible pour faire passer une invention du laboratoire du savant à la fabrique de l'industriel et comme souvent l'heureux inventeur du procédé pratique a basé ses recherches sur les déboires de ses prédécesseurs.

Garniture des tours de Gay-Lussac.

(*Chem. trade, J.*, **27**, 262.)

MM. P. Spence et fils communiquent les réponses des onze fabricants d'acide sulfurique à une lettre circulaire leur demandant leur opinion sur les mérites respectifs du coke et des briques pour garnir les tours de Gay-Lussac. Ils expriment l'opinion personnelle que le coke a le désavantage de s'imprégner de sulfate de plomb, ce qui en obstrue les pores, et qu'on peut facilement construire, pour un prix un peu plus élevé, il est vrai, un absorbeur en briques de même efficacité et restant beaucoup plus longtemps en bon état.

Sur les onze réponses, six sont en faveur du coke, les cinq autres fabricants l'ont tous employé mais reconnaissent ses désavantages. Parmi ceux-ci, quatre n'ont pas fait d'expériences sur les briques; le cinquième a deux tours autrefois garnies de coke; l'une a été refaite en briques et en tuiles courbes, mais la perte en oxydes d'azote est forte, aussi le fabricant se propose-t-il de la mettre en série avec la seconde, garnie de la même façon, mais renfermant en plus 15 pieds de coke au sommet. Parmi les six fabricants qui préfèrent le coke, quatre n'ont jamais fait l'expérience des briques. Le cinquième a eu pendant plusieurs années une tour à briques fonctionnant d'une façon parfaitement satisfaisante. Le sixième a garni de briques une ancienne tour à coke pour faciliter le passage des gaz; néanmoins, la perte en oxyde d'azote a été si considérable et la tour travaillait si peu régulièrement, qu'il l'a d'abord garnie de coke sur une hauteur de 25 pieds et finalement d'une façon complète; le résultat a été satisfaisant.

Parmi les idées et les points intéressants dans ces réponses, on peut mentionner : 1° L'opinion générale que la surface de contact est beaucoup plus grande avec le coke qu'avec les briques, à grandeur égale des tours ; 2° Il faut choisir une bonne qualité de coke, effectuer la garniture avec soin et éviter les petits morceaux de coke si l'on veut que la tour marche bien ; 3° Le dépôt de sulfates de fer et de plomb se fait surtout au sommet de la tour et, si on laisse l'acide se refroidir un peu longtemps dans les réservoirs, il peut s'y produire mieux que dans les tours; 4° La quantité considérable d'acide absorbée par le coke et emmagasinée dans les tours en fait de grands réservoirs d'acide nitreux; cela permet un contrôle de la marche des chambres, et assure une constance de fabrication qu'on ne peut jamais atteindre avec une substance non poreuse; 5° Un fabricant a trouvé que les briques sont très inférieures aux cailloux dans le Glower ; il en conclut qu'elles doivent être inférieures au coke dans le Gay-Lussac.

MM. Spence ont décidé de garnir leurs tours de briques, d'après un nouveau système, et ils se proposent de communiquer, le plus tôt possible, leurs résultats.

---

(1) *Journal für techn. und ökon chemie*, Erdmann, t. **14** (1832), p. 330. — Poggendorff, *Ann. d. phys.*, t. **24**, p. 609. — *Repert. of patent. Invention*, nov. 1831, p. 267.

Fabrication de l'oxyde et du peroxyde de baryum

Par **M. R. Heinz.**

(*Chemiker zeitung*, 1901, p. 199.)

L'importance croissante des oxydes de baryum a conduit à beaucoup de procédés pour l'amélioration de leur fabrication. C'est surtout de la fabrication du monoxyde qu'on s'est occupé ; il permet, en effet, de préparer de l'hydrate de baryte à bas prix ou du bioxyde. Tout procédé nouveau résolvant la question d'une façon satisfaisante devait avoir pour résultat un essor brusque de cette branche de l'industrie.

Les méthodes de fabrication de l'oxyde de baryum partent de deux principes, suivant le but dans lequel on veut utiliser ce produit. Si l'on veut fabriquer de l'hydrate de baryte, on ne peut considérer la décomposition des sels solubles de baryum par un alcali que comme un procédé de laboratoire. Si l'on chauffe le carbonate de baryum dans de la vapeur d'eau surchauffée, le plus souvent en l'additionnant de charbon, on n'arrive pas à des résultats satisfaisants, la décomposition étant incomplète. Ce n'est qu'en traitant le sulfure de baryum par de l'oxyde de zinc ou par d'autres oxydes métalliques, qu'on a, pendant longtemps, préparé de grandes quantités de baryte caustique ; cette méthode est, cependant, malcommode et peu appropriée à la fabrication en grand. Par contre, on obtient un oxyde très pur et surtout, grâce à sa porosité, très propre à la préparation du bioxyde en décomposant à haute température, dans des creusets de Hesse, du nitrate de baryum. La perte en acide nitrique rend élevé le prix de l'oxyde ainsi préparé. M. Wachtel (1) a donné des indications générales très intéressantes sur la fabrication de l'oxyde et du peroxyde de baryum.

La demande en peroxyde a pris un tel essor que l'augmentation de production qui en résulte ne peut durer longtemps ainsi. Cependant, d'une façon générale, il ne s'est pas créé de fabriques nouvelles. En Italie, au cours de ces dernières années, on a établi des fabriques marchant avec l'ancien procédé au nitrate, mais avec régénération de l'acide azotique. Il ne semble pas, jusqu'ici, que les résultats obtenus soient avantageux. On a également étudié cette méthode dans l'Amérique du Nord mais on n'a pas de données certaines sur les conditions dans lesquelles on l'utilise.

Quant à la peroxydation de l'oxyde, on a indiqué quelques procédés nouveaux différant légèrement de ceux employés jusqu'ici. Ce sont des cornues, disposées de diverses façons, à section oblongue ou rectangulaire, qui se remplissent et se vident facilement, ou des fours à moufles à plusieurs étages, construits de telle sorte qu'on peut chauffer tout le four ou chaque étage séparément. On obtient ainsi un chauffage régulier et l'oxydation se fait aisément et rapidement. Actuellement, l'air servant à l'oxydation est, presque partout, de l'air comprimé.

Pour ce qui concerne la récupération de l'acide azotique dans le procédé de décomposition du nitrate de baryum, on peut consulter avec fruit le travail de M. Wachtel, déjà cité. D'autre part, on prétend qu'on peut récupérer les 30 $^0/_0$ de l'acide total (2) ; en tous cas, on n'a pu vérifier ce chiffre.

Comme nous l'avons fait remarquer au début de cet article, l'avenir nous réservait un nouveau procédé de fabrication qui est un grand progrès, acquis au prix de nombreux et difficiles essais. L'origine de ce procédé réside dans l'industrie du sucre, en particulier dans le désucrage des mélasses. Les gisements de strontianite et de célestine sont près d'être épuisés, et l'on n'en découvre pas de nouveaux ; d'autre part, on a reconnu qu'on peut, à l'aide de la baryte, enlever complètement le sucre des mélasses et que le produit obtenu est aussi sain que celui préparé à la strontianite.

On devait donc, tôt ou tard, recourir à la baryte et actuellement la consommation en baryte de l'industrie sucrière est assez considérable. On devait, dès lors, s'attacher à trouver une méthode de fabrication de l'oxyde et de l'hydrate de baryte permettant de satisfaire aux demandes croissantes qui allaient se produire. Comme point de départ, on ne pouvait songer qu'au carbonate de baryte, produit des arts qui se trouve à l'état très pur dans le commerce. On a fait de nombreux essais pour le décomposer en ses constituants ; mais tous les procédés sont imparfaits, soit qu'ils soient trop coûteux, soit que la décomposition soit incomplète. M. Wachtel a déjà décrit plusieurs de ces procédés, aussi je ne m'occuperai que de ceux qu'il a passés sous silence.

M. Schulze (D. R. P. 1085999) propose de décomposer par l'arc électrique les résidus du désucrage des mélasses, soit les carbonates de baryte ou de strontiane. On mélange ces produits à du charbon dans l'état d'humidité où on les obtient et la masse est agitée pendant la fusion. On ne peut mettre en doute qu'il y ait transformation, et Schulze, dans des essais en petit, a obtenu les 90 $^0/_0$ de l'oxyde de baryum traité, mais c'était peut-être plutôt du carbure de baryum, si l'on considère la quantité du gaz acétylène qui se dégageait par dissolution dans l'eau. D'après les données de l'inventeur, les frais seraient minimes ; par les analogies on peut avoir une opinion différente : pour préparer 100 kilogrammes d'oxyde de baryum, il faudra environ 20 kilowatts-jour ; cela représente 20 marks, en comptant le kilowatt-heure (à 4 pfennigs) et nous ne tenons compte ni de l'usure des électrodes ni de l'eau à vaporiser contenue dans les résidus. De plus, l'appareil comporte un agitateur qui doit fonctionner à la température de l'arc électrique, 3 000° environ.

Naturellement on récupère l'acide carbonique formé, quant à l'oxyde de baryum, il forme des masses bleu vert très compactes et très dures que l'auteur du procédé regarde comme très propres à la préparation du bioxyde ! La méthode de Schenk Bradley et Borrows Jacobs (D. R. P. 111667) a, à peu près, la même valeur que la précédente : en fondant, au four électrique, un mélange de spath-pesant et de

---

(1) *Färber. ztg.*, **1900, II**, 113. *Chem. ztg. rep.*, **1900, 24**, 162.
(2) *Chem. ztg.*, **1900, 24**, 662.

charbon, on doit obtenir un mélange d'oxyde et de sulfure de baryum. La séparation du sulfure doit faire suite à cette coûteuse opération. On peut ajouter à ces deux méthodes celle de Limb (brevet français 294727) d'après laquelle on prépare du carbure de baryum en fondant au four électrique du sulfure de baryum mélangé à du charbon et à un métal ou un oxyde métallique. On décompose le carbure par l'eau bouillante, ce qui donne de la baryte, de l'acétylène et un résidu de sulfure métallique. Tous ces procédés « électriques » semblent sortis du principe qu'avec l'électricité on peut tout faire. Les pertes de matière première que cause la haute température du four électrique sont déjà suffisantes pour diminuer considérablement le rendement de ces méthodes. A cela s'ajoutent encore l'action intense de l'oxyde de baryum en fusion sur les parois de l'appareil et les impuretés carburées très incommodantes qui ne font jamais défaut.

A signaler encore la valeur pratique d'un procédé français qui consiste à décomposer le chlorure de baryum par l'oxyde de zinc au rouge blanc. Il doit se former du chlorure de zinc qui se volatilise et qu'on fait rentrer dans la fabrication à l'état d'oxyde et de l'oxyde de baryum poreux. Par contre, le procédé de Leroy et Segay (D. R.P. 100969) mérite une attention plus sérieuse. On décompose à 360° (?) le carbonate de baryum par l'hydrogène sulfuré et on traite, au-dessous du rouge, le sulfure sec formé par un courant de vapeur d'eau : il se forme alors de l'oxyde de baryum et de l'hydrogène sulfuré. Il reste encore à savoir si l'on peut marcher en grand et d'une façon rationnelle en adoptant cette méthode.

Il n'y a qu'un procédé récent dont la pratique ait consacré les résultats pour la décomposition du carbonate de baryte. Il est propre à la fabrication en grand et il est bon marché. Il a suscité nombre d'observations intéressantes et provoqué la découverte de détails si intéressants que les peines qu'a nécessitées son invention ont été largement récompensées. Fait intéressant, la witherite, le carbonate de baryte naturel, cède son acide carbonique beaucoup plus facilement que le carbonate artificiel, aussi, dans certaines fabriques allemandes est-il employé de préférence malgré son prix un peu plus élevé. L'installation du procédé ne nécessite que des appareils relativement simples. Deux conditions sont surtout de haute importance : la construction des fours et la surveillance de la calcination. La première condition ne limite pas le nombre des systèmes de fours utilisables, il suffit qu'ils permettent de remplir la seconde.

La garniture du four, en terre réfractaire basique d'excellente qualité, doit être faite très soigneusement si l'on veut qu'elle ne s'abîme pas rapidement; les briques magnésifères ordinaires sont peu propres à cet emploi à cause de leur faible résistance. Le four doit être chauffé au gaz des générateurs. Le chauffage au gaz est le seul qui permette les variations nécessaires à la bonne marche de la calcination. Il faut pouvoir faire varier rapidement la température, puis l'élever progressivement. Si la température s'élève trop rapidement ou si elle est trop élevée, il y a volatilisation et, par conséquent, diminution de rendement. En employant 100 kilogrammes de carbonate et 125 kilogrammes de combustible on obtient, en moyenne, 70 kilogrammes d'oxyde de baryum. En marche continue, la calcination dure environ 12 heures ; on n'emploie ni creusets, ni récipients analogues. Il est actuellement prématuré de donner des détails sur ce procédé, simple en principe, mais qui nécessite une surveillance incessante. Il est pourtant important de signaler qu'on peut ainsi obtenir de l'oxyde de baryum à 95 %. Le produit obtenu est particulièrement propre à la préparation d'un bioxyde renfermant 90 % de BaO^2 et exempt de cyanures et de nitrites. L'oxydation de cet oxyde est si facile qu'on peut obtenir directement le peroxyde par calcination du carbonate de baryum. L'exécution en grand de cette opération offre néanmoins encore certaines difficultés mécaniques. Ce qui est encore à l'avantage de ce procédé, c'est qu'en tous cas, on joint les fabrications de l'oxyde et du bioxyde de baryum.

Il paraît qu'on a créé à grands frais, dans le district industriel de Hannovre-Linden, une nouvelle installation pour la fabrication du bioxyde de baryum à partir de l'oxyde de baryum fabriqué par le procédé Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud et Marnas (Lyon) (D. R. P. 104171). Ce procédé consiste à calciner un mélange de charbon et de carbonate de baryum dans des creusets de Hesse garnis de papier ou d'une substance susceptible de former du carbone et portés à 1 100°-1 200°. Cet oxyde ne semble pas très propre à la fabrication du bioxyde, d'après nos essais c'est une masse grise-verdâtre, qui a mauvais aspect et n'a pas une teneur suffisante en oxygène. Nos résultats sont confirmés par le fait que cette fabrique, après de longs et coûteux travaux a abandonné cette méthode. Cette malheureuse installation n'a pu se faire que sur des conclusions trop hâtives déduites d'observations peu scientifiques. Les auteurs eux-mêmes du procédé de fabrication de l'oxyde le jugeaient peu propre à la préparation du bioxyde puisqu'il ne formaient un produit utilisable à cet effet qu'en déshydratant et calcinant avec du charbon de l'hydrate de baryte (D. R. P. 108255).

L'état de cette industrie est florissant, la consommation va croissant. Actuellement, la France produit et exporte beaucoup d'hydrate de baryte, mais l'Allemagne en fournit aussi des quantités notables. Par contre, ce dernier pays est le principal producteur de bioxyde de baryum, alors que la production française équivaut à peine à celle d'une grande fabrique allemande.

L'Angleterre est un concurrent sérieux pour les fabricants allemands de bioxyde les autres pays n'ont pas d'importance à ce point de vue et se fournissent en Allemagne et en Angleterre. La production annuelle totale en bioxyde de baryum peut être évaluée à 10 000 tonnes. C'est surtout par sa transformation en eau oxygénée qu'il trouve beaucoup d'emplois comme agent de blanchiment et d'oxydation.

L'industrie du soufre en Sicile

Par **M. E. Jungfleisch.**

(*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1er juin 1901)

Des gisements de soufre assez nombreux et parfois très puissants ont été reconnus en diverses contrées depuis quelques années ; la Sicile reste cependant encore le seul pays où l'industrie du soufre présente une réelle importance. Sa production a augmenté constamment : le soufre ne sert plus, il est vrai, pour la fabrication de l'acide sulfurique, laquelle constituait, il y a cinquante ans, son principal emploi, mais la viticulture a compensé, et au delà, les pertes éprouvées de ce chef par l'industrie sicilienne. Quelques citations des statistiques officielles le montreront aisément. En 1860, la Sicile fournissait 150 000 tonnes de soufre sur une production totale de 157 000 tonnes ; en 1875, elle ne produisait encore que 173 400 tonnes sur 207 400 ; en 1880, la production sicilienne atteignait 312 900 tonnes sur une production totale de 359 600 ; enfin, en 1898, elle a atteint 447 000 tonnes sur 488 000 tonnes au total. Le prix du soufre dans les années précitées a été 120, 142, 100 et 92 francs. L'industrie du soufre en Sicile reste donc encore aujourd'hui la plus importante du monde entier ; elle fournit plus des 9/10 du soufre utilisé. Cette situation prépondérante des mines de soufre de Sicile m'a paru donner quelque intérêt aux renseignements suivants, que j'ai eu l'occasion de recueillir sur place, il y a quelques mois. Ils sont principalement relatifs aux méthodes d'extraction actuellement suivies.

Je ne m'arrêterai pas aux conditions économiques générales qui s'imposent en Sicile à toute industrie, non plus qu'aux relations entre la propriété du sol et l'exploitation de la mine. Elles ne sont pas les meilleures qu'on puisse souhaiter ; en les modernisant on exercerait une action féconde sur le développement comme sur les résultats de l'industrie du soufre.

La richesse des minerais siciliens est très variable. Parfois la roche contient jusqu'à 70 % de soufre ; c'est là un heureux accident, purement local, observé à Villasosa, à Sommatino, et en quelques rares gisements. Les minerais contenant de 30 à 40 % de soufre sont considérés comme fort riches ; ils sont peu communs. Une teneur comprise entre 25 et 30 % est celle d'un minerai riche. Les minerais ordinaires contiennent de 20 à 25 %. Au-dessous de 8 % de soufre, les minerais ne peuvent plus être exploités avantageusement.

Autrefois, le soufre était retiré du minerai par une méthode identique en principe à celles que l'on applique le plus souvent aujourd'hui. On formait avec le minerai de petites meules (*calcarelli*) que l'on allumait à la partie inférieure, au moyen d'un feu de bois ; la masse s'échauffait par la combustion d'une partie du soufre ; le soufre non brûlé fondait, se séparait de la gangue non fusible, et s'écoulait jusqu'au sol, dont la pente le conduisait vers une cavité pratiquée au pied de la meule. Le rendement était faible ; la combustion du soufre était insuffisamment dirigée ; la chaleur produite était mal utilisée pour le chauffage du minerai.

Entre 1830 et 1840, ce traitement du minerai a été amélioré. On a institué la fusion du soufre dans le *calcarone*, dont la connaissance est aujourd'hui classique, mais sur lequel quelques détails ne seront pas, cependant, inutiles ici.

Un calcarone, tel qu'on le dispose actuellement, est constitué par une cavité cylindrique creusée sur le bord d'un monticule et entourée d'un mur en pierres sèches, que rend étanche une enveloppe épaisse de minerai épuisé et pulvérulent. La base du système, également construite en pierres, est fortement inclinée dans le sens d'une porte pratiquée au bas de l'entourage cylindrique et s'ouvrant au pied du monticule On dispose sur la sole inclinée des blocs volumineux de minerai, de manière à ménager des galeries étroites, que suivront les gaz de la combustion pour se répandre régulièrement de l'orifice inférieur dans toute la masse de minerai qui garnira le calcarone. On superpose des fragments de moins en moins gros, puis enfin les menus débris. Le tout constitue un amoncellement, que les gaz traverseront régulièrement, et se termine, au dehors du sol, par une meule en forme de calotte sphérique ; à la surface, on modère la sortie des gaz en recouvrant l'ensemble d'une couche plus ou moins épaisse de minerai épuisé et pulvérulent. En allumant un feu de branchages dans des cavités ménagées vers la porte, le soufre s'allume dans le voisinage ; il brûle et les gaz chauds produits traversent la masse qu'ils échauffent. Le soufre fond et vient s'écouler sur le plan incliné ; il trouvera une issue par la porte. Les ouvriers règlent la marche de l'opération en obturant par un lut ou en ouvrant les orifices des galeries qui aboutissent à la porte ; à d'autres moments, ils augmentent, aux endroits trop perméables aux gaz, le revêtement qui recouvre la meule. Celui-ci laisse échapper sans cesse, dans l'atmosphère, le gaz sulfureux produit.

Ces dispositions ont permis de diminuer beaucoup la proportion du soufre employé comme combustible pour extraire le reste. La chaleur est moins mal utilisée et les rendements atteignent 15 % de soufre pour les minerais ordinaires. On est arrivé à disposer des calcaroni extrêmement volumineux, de 200 ou 300 mètres cubes le plus ordinairement, mais atteignant parfois jusqu'à 700 mètres cubes. L'opération dure de 25 à 40 jours suivant le cube du calcarone, ou même 2 mois pour les plus grands.

En dehors de son rendement peu élevé, qui tient à la forte proportion du soufre brûlé, le calcarone présente l'inconvénient, qui découle d'ailleurs du précédent, de déverser dans l'atmosphère des torrents de gaz sulfureux. L'odeur sulfureuse de l'atmosphère, sous le vent des fabriques, est toujours intense. Quand on approche d'un calcarone en fonctionnement, on trouve ses bords garnis d'insectes ailés de toutes sortes, que les hasards de leur vol ont conduits dans le courant gazeux délétère. Les gaz ainsi

produits ruinent les cultures de la contrée environnante. Les exploitants sont constamment soumis aux revendications des cultivateurs voisins. L'administration en est arrivée à interdire le fonctionnement des calcaroni à l'époque de la floraison des céréales. Les inconvénients apparaissent particulièrement graves dans les vallées encaissées : à San Cataldo, par exemple, près de Caltanisetta, où des mines nombreuses sont exploitées dans un cirque de montagnes élevées, les exploitations restent souvent inaperçues des hauteurs voisines, cachées qu'elles sont par la couche opaque des vapeurs séjournant dans la vallée.

Ces inconvénients, et aussi la nécessité d'augmenter les rendements, ont conduit à rechercher des procédés meilleurs. L'un d'eux a pris depuis quelque temps une réelle importance ; il est connu sous le nom de *procédé Gill*, du nom de son inventeur. Le principe est le même que celui du calcarone, mais, tandis que le fonctionnement de ce dernier est intermittent, le *four Gill* est à fonctionnement continu. Il réalise une économie du combustible soufre de la même manière que le four à cuisson continue de Hoffmann, ou four annulaire, réalise une économie de combustible-charbon dans la cuisson des briques. Le four Gill se compose d'ordinaire de quatre éléments, fonctionnant chacun à peu près à la manière d'un calcarone ; ce sont des fours cylindriques, de forme haute, à sole très inclinée comme celle du calcarone, terminés à la partie supérieure par une calotte sphérique. Ils sont disposés en carré, au voisinage les uns des autres ; ils communiquent entre eux par un système de conduits verticaux, munis d'obturateurs que l'on manœuvre à la partie supérieure des fours. Les choses sont disposées de telle façon que les gaz, après avoir traversé un des éléments de haut en bas, passent dans le second de la même manière, puis dans le troisième et enfin dans le dernier. Par le jeu des obturateurs, chacun des éléments peut à son tour devenir le premier, c'est-à-dire celui par lequel l'air pénètre dans le système, puis le deuxième, puis le troisième et enfin le dernier. Dans ces conditions, le premier élément, lorsque son contenu a été épuisé de soufre, est séparé des autres, le fonctionnement du four continuant avec trois compartiments seulement ; il est alors vidangé de son contenu, garni à nouveau de minerai, et réintroduit dans l'ensemble du système, à la quatrième place. Les gaz passent ainsi d'une manière méthodique du minerai le plus épuisé au minerai neuf. Chacun des éléments du four est surmonté d'une cheminée d'évacuation, de 2 mètres à 3 mètres de hauteur, par laquelle s'échappent les gaz quand l'élément fonctionne en fin de série. Il résulte de ce dispositif et de cette conduite du four que le soufre en combustion dans le premier élément, celui dont le contenu est le plus épuisé, fournit des gaz chauds, partiellement privés d'oxygène, qui échauffent le minerai du second élément au point de déterminer la fusion et l'écoulement du soufre ; la combustion se continue en outre dans ce second élément ; les gaz passent ensuite dans le troisième et dans le quatrième élément, où ils échauffent progressivement le minerai avant de s'échapper dans l'atmosphère. Le premier élément, quand il ne contient plus qu'un résidu dépouillé de soufre, échauffe encore l'air qui le traverse pour se rendre au deuxième élément ; il est finalement séparé de la série, le deuxième devenant le premier et ainsi de suite.

Dans ces conditions, la chaleur est mieux utilisée que par le calcarone ; aussi, la quantité de soufre qu'il est nécessaire de brûler, pour porter le minerai à la température utile, est-elle très notablement diminuée.

Les gaz devant circuler aisément dans les compartiments du four Gill, on n'y introduit les parties pulvérulentes du minerai qu'après les avoir agglomérées en briquettes ; à cet effet, on les mouille, en les additionnant au besoin d'un peu d'argile, et on façonne grossièrement, sous forme de pains, la pâte obtenue ; ceux-ci sont séchés rapidement en les chauffant à l'air sur le haut des fours.

Les fours Gill donnent des rendements meilleurs que les calcarone, aussi se sont-ils beaucoup multipliés. Comme ils déversent dans l'atmosphère moins de gaz sulfureux que les calcarone, relativement au poids de soufre fabriqué, leur emploi est encouragé par l'administration sicilienne qui désire leur substitution aux calcarone ; toutefois, comme pour ces derniers, leur fonctionnement est interdit à certaines époques de l'année. En fait, si l'on parcourt la voie ferrée qui, allant de Girgenti à Catane, traverse une région où abondent les exploitations de soufre, les fours Gill se dénoncent de loin, comme très nombreux, aux groupes de quatre cheminées basses qui surmontent chacun d'eux.

Telle est la méthode d'extraction du soufre qui semble le plus en faveur actuellement en Sicile. Elle emploie le soufre comme combustible tout comme les méthodes plus anciennes, mais elle constitue un progrès sur ces dernières à tous les points de vue. Elle a néanmoins conservé, bien qu'à un degré moindre, l'inconvénient capital de déverser du gaz sulfureux dans l'atmosphère. Des procédés permettant le traitement du minerai sans production de gaz sulfureux sont évidemment très désirables. On en a proposé de nombreux.

L'emploi des dissolvants, et en particulier du sulfure de carbone, a été essayé sans qu'il soit parvenu à s'implanter en Sicile.

M. de la Tour Dubreuil a indiqué un système d'extraction du soufre par fusion fondé sur le chauffage du minerai dans une dissolution de chlorure de calcium, dissolution susceptible d'être chauffée sans bouillir au-dessus de la température de fusion du soufre. Un atelier avait été installé à Crocca, près de Girgenti, pour l'application de ce procédé ; les pertes en solution saline ont été telles que l'on a renoncé au procédé : le minerai épuisé s'imprègne en telle abondance de la dissolution de chlorure de calcium qu'il en résulte un entraînement exagéré de cette dissolution par les résidus ; or, on avait supposé que cette dissolution servirait indéfiniment ou à peu près. Des solutions d'autres sels n'ont pas donné des résultats plus économiques. Les ateliers d'essai de Crocca sont aujourd'hui détruits.

La seule méthode n'entraînant pas production de gaz sulfureux, qui soit pratiquée actuellement, est fondée sur l'extraction du soufre par fusion en chauffant le minerai par la vapeur d'eau sous pression. L'agent de chauffage est alors la houille ; or, celle-ci n'existe pas en Sicile et ne peut être économiquement importée que dans les rares exploitations voisines d'un port auquel les relie une voie ferrée. Deux sortes d'appareils sont usités pour ce mode d'extraction.

Les uns, dits de la *Société lombarde*, ont été imaginés et étudiés par l'ingénieur Gritti. Ils consistent

en cylindres de tôle épaisse, susceptibles de résister à une pression de quelques atmosphères ; ces cylindres ont 4 mètres cubes de capacité ; ils sont fermés à une extrémité et portent à l'autre un large orifice muni d'une garniture sur laquelle s'applique un obturateur mobile que maintiennent des boulons à charnière; une cloison en tôle perforée, parallèle à l'axe du cylindre et fixée par ses côtés aux parois de celui-ci, isole de bout en bout dans l'appareil un espace d'un demi-mètre cube environ de capacité. L'ensemble est mobile autour de deux tourillons perpendiculaires à l'axe. L'appareil étant dans la position verticale, l'extrémité ouverte tournée vers le haut, on laisse tomber à l'intérieur 3,5 m. c. de minerai, qu'apportent des wagonnets circulant sur des rails à un niveau plus élevé, et on fixe l'obturateur en interposant un anneau de plomb que les boulons compriment pour donner une fermeture exacte. Tournant ensuite l'appareil sur les tourillons, on le place dans une position inclinée sur l'horizontale, la partie maintenue vide par la cloison perforée étant placée en bas, ainsi que l'extrémité fermée du cylindre. On met alors l'appareil en communication avec un générateur de vapeur d'eau sous pression ; la vapeur échauffe le minerai et détermine la fusion du soufre. La température de fusion pourrait être atteinte ainsi par la vapeur à 2 atmosphères, mais l'opération serait beaucoup trop lente ; on opère avec la vapeur à 4 atmosphères. Le soufre fondu se rassemble avec l'eau condensée dans l'espace maintenu libre à l'intérieur du cylindre par la cloison. La pression et par suite la température voulue ayant été maintenues pendant un temps suffisant, un ouvrier fait écouler au dehors le soufre liquide ; à cet effet, il introduit par le choc une tige de fer dans un petit orifice conique pratiqué dans la base fixe du cylindre, à un niveau inférieur à celui de la cloison mobile ; il déplace ainsi une cheville de bois placée intérieurement dans l'orifice avant le chargement. L'orifice étant par là débouché, le soufre est expulsé violemment de l'appareil sous la pression de la vapeur ; il se rassemble dans une cuvette d'où il est coulé dans des moules ; ceux-ci sont des auges en bois, en forme de tronc de pyramide renversé ; il s'y solidifie en pains pesant une soixantaine de kilogrammes. Un mouvement de rotation du cylindre, auquel on a enlevé son obturateur, le débarrasse instantanément de son contenu et le met en état de servir à une nouvelle opération.

Des appareils un peu différents sont utilisés pour le même objet, dans certaines usines, sous le nom d'*appareils Orlando*. Le cylindre, de même grandeur que le précédent, est fixe et muni intérieurement de deux rails, sur lesquels peuvent reposer quatre wagonnets en tôle, qui sont perforés à la partie inférieure et que l'on a chargés de minerai. Le cylindre est d'ailleurs fermé de la même facon que dans le système Gritti et l'opération est conduite semblablement. Le minerai étant épuisé, on remplace les wagonnets par d'autres contenant du minerai nouveau et l'opération est reprise.

Cette extraction à la vapeur n'est applicable qu'aux minerais riches ; elle ne convient nullement pour certains minerais contenant le soufre très divisé, le soufre liquéfié se trouvant retenu par capillarité dans les petits espaces qu'il occupait à l'état solide. D'ailleurs, les résidus du traitement par la vapeur laissent souvent apercevoir dans leur masse des traces de soufre qui sont d'ordinaire absentes dans les résidus extraits d'un four Gill ; c'est que, dans ces derniers, la température atteinte a provoqué le plus souvent la vaporisation et même la combustion. Le traitement par la vapeur, m'a-t-il été dit, est plus coûteux que celui réalisé par les autres méthodes, mais il fournit du soufre beaucoup plus pur, dont la valeur marchande est plus élevée ; ce soufre a, en effet, une apparence telle qu'il doit passer souvent pour raffiné.

En somme, la comparaison entre le procédé à la vapeur et les autres paraît difficile à établir A Crocca, près de Girgenti, où les trois procédés (calcarone, four Gill et appareil à la vapeur de Gritti) sont pratiqués concurremment, les ingénieurs estiment que ces trois procédés se balancent comme avantages. Il est à remarquer cependant que le procédé à la vapeur n'est appliqué qu'aux meilleurs minerais, les autres étant applicables à presque tous. Son emploi est autorisé en toute saison

Il est des minerais argileux et pulvérulents, connus sous le nom de *soufre gris*, avec lesquels aucun des procédés pratiqués ne donne de bons résultats. On projette de les utiliser en fabriquant de l'acide sulfurique soit à Catane, soit à Port-Empédocle, c'est-à-dire dans les ports où aboutissent les voies ferrées.

En Sicile la région soufrière est très étendue : elle occupe de 65 à 70 kilomètres de l'Est à l'Ouest et 85 ou 90 kilomètres du Nord au Sud. La question des transports joue dès lors un rôle considérable dans les conditions économiques de la production du soufre. Cette question a progressé beaucoup par l'établissement récent de voies ferrées. Sur la ligne de Port-Empédocle et Girgenti à Catane, presque toutes les stations chargent du soufre ; il en est de même pour le chemin de fer allant de Girgenti vers Palerme, jusqu'à la ligne de partage des eaux entre la mer Tyrrhénienne et la Méditerranée. Les transports de la mine à la voie ferrée se font à dos d'animal ou sur des charrettes à deux roues, appropriées à l'état des routes ; quelques exploitations ont construit des chemins de fer à voie étroite.

L'industrie du soufre en Sicile semble appelée à se développer encore. Les évaluations actuelles portent à 65 000 000 de tonnes le poids du soufre qui apparaît comme disponible dans les mines actuellement reconnues, 12 à 13 000 000 de tonnes formant le total de la production antérieure.

CÉRAMIQUE

Sur les modifications des propriétés physiques de l'argile durant sa dessiccation.

Par MM. W. Jackson et E. M. Rich.

(*Journal of the Society of chemical Industry*, 31 décembre 1900.)

L'importance considérable des propriétés physiques de l'argile et des mélanges argileux dans la céramique rend nécessaire d'accumuler le plus possible de données sur le mode de variation de ces propriétés quand la substance passe de l'état plastique à celui de siccité. Ce travail embrasse les résultats d'observations sur la contraction, la porosité, et la résistance d'argiles à divers stages de dessiccation.

On a employé un kaolin de très bonne qualité, dont l'analyse à donné les résultats suivants :

Analyse globale

SiO^2	45,72
Al^2O^3	38,56
Fe^2O^3	0,61
MgO	0,24
Alcalis	2,11
Eau	12,70
	100,16

Analyse rationnelle

Argile	97,44
Quartz	0,19
Feldspath	2,52

Substances argileuses

SiO^2	44,95
Al^2O^3	39,07
Fe^2O^3	0,62
CaO	0,25
MgO	0,22
Alcalis	1,87
Eau	13,04
	100,02

A l'appareil de Schöne, l'argile donna les résultats suivants :

Argile	50,93
Barbotine	47,68
Sable pulvérisé	1,00
Sable fin	0,35
Sable grossier	0,04

La résistance à la traction a été la première propriété examinée.

On gâchait l'argile avec de l'eau de façon à en faire une pâte collant aux doigts. On la battait ensuite soigneusement pour chasser l'air le plus possible, on la pressait dans un morceau de drap d'un pouce d'épaisseur, puis on en moulait un certain nombre de pièces en forme de 8. Chaque pièce était numérotée et pesée et l'on traçait deux marques de 50 millimètres, sur chacune des parties évasées. On les abandonnait ensuite à elles-mêmes à l'air du laboratoire et, au bout de temps différents, on les repesait, on les mesurait et on étudiait leur résistance à la traction au moyen du petit appareil de Frühling, Michaelis et Cie (*Bockmann. Untersuchungs methoden*, t. I, p. 721). On mesurait ensuite la surface de la cassure et on calculait la résistance en kilogrammes, par centimètre cube. Finalement on séchait à 120° les deux fragments, ou bien l'on n'en séchait qu'un, réservant l'autre pour l'étude de la porosité.

Avant de donner le résultat de ces expériences, nous décrirons la méthode employée pour déterminer la porosité de l'argile plastique, partiellement et totalement sèche.

A. *Porosité de l'argile plastique.* — Comme il nous a paru improbable qu'on pût chasser tout l'air de l'argile en la battant, nous avons imaginé la méthode suivante :

On trouva qu'un morceau d'argile plastique placé dans du pétrole ne dégage pas de bulles d'air et ne change pas de dimensions. Néanmoins ceci n'est pas une preuve absolue de l'absence de toute porosité.

Des expériences subséquentes montrèrent que même une argile longtemps et soigneusement battue était nettement poreuse ; la porosité n'est jamais inférieure à 1,8 % du volume total.

La méthode est la suivante : On détermine le volume de la loupe de matière plastique en la pesant dans l'air, puis dans le pétrole. On sèche ensuite l'argile, on pèse l'eau qui se dégage et on détermine le volume de l'argile restante. Le volume primitif diminué de la somme des volumes de l'eau et de l'argile sèche représente évidemment le volume des pores.

Le tableau suivant résume une série de résultats :

Echantillon	Volume de la masse plastique	Volume de l'eau	Volume de l'argile sèche	Volume total de l'eau et de l'argile sèche	Volume des pores	Porosité %
	centimètres cubes	centimètres cubes	centimètres cubes	centimètres cubes	centimètres cubes	
Kaolin	21,78	11,36	9,83	21,19	21,78-21,19	2,7
»	19,33	10,19	8,71	18,90	19,33-18,90	2,2
»	16,11	8,32	7,50	15,82	16,11-15,82	1,8
Argile H	16,13	6,86	8,77	15,63	16,13-15,63	3,1
»	20,18	8,63	10,97	19 60	20,18 19,60	2,9
»	27,38	13,41	13,46	26,87	27,33-26,87	1,9

B. *Porosité de l'argile partiellement et totalement sèche.*

1) Par le calcul à partir de la contraction et de la teneur en eau.

Soient C le poids de l'argile sèche exprimé en grammes.
G le poids spécifique de l'argile sèche.
W le poids d'eau (en grammes) dans l'argile humide.
W_l le poids d'eau (en grammes) dans l'argile au moment de l'expérience.
V la contraction cubique en % que subit l'argile en passant de l'état plastique aux conditions de l'expérience.
p la porosité initiale en %.
P la porosité finale.

Le volume initial est égal au volume de l'argile + vol. de l'eau + vol. des pores =

$$\frac{C}{G} + W + \frac{p}{100 - p}\left(\frac{C}{G} + W\right) = \frac{100}{100 - p}\left(\frac{C}{G} + W\right)$$

Le volume au moment de l'expérience est

$$\frac{100 - V}{100}\left\{\frac{100}{100 - p}\left(\frac{C}{G} + W\right)\right\}$$

Mais il est aussi égal à vol de l'argile + vol. de l'eau restante + vol. des pores.

$$= \frac{C}{G} + W_l + P.$$

Donc

$$\frac{C}{G} + W_l + P = \frac{100 - V}{100}\left\{\frac{100}{100 - p}\left(\frac{C}{G} + W\right)\right\}$$

$$P = \frac{100 - V}{100}\left\{\frac{100}{100 - p}\left(\frac{C}{G} W\right)\right\} - \left(\frac{C}{G} + W_l\right)$$

$$\text{et la porosité } \% = 100\left[1 - \frac{100\,(C + GW_l)}{\frac{100 - p}{100}(C + GW)(100 - V)}\right]$$

2) En pesant la quantité de pétrole absorbé : On pesait le morceau d'argile dans l'air, puis on le posait à plat dans du pétrole, une face restant exposée à l'air, et cela jusqu'à poids constant. Une fois l'augmentation de poids déterminée, on pesait l'argile dans du pétrole. On obtenait ainsi le volume des pores, de là on calculait la porosité en %.

3) En faisant la différence entre le volume global, d'une part, et la somme des volumes de l'argile et de l'eau, d'autre part, comme pour l'argile plastique.

Voici les chiffres obtenus par les trois méthodes pour un kaolin renfermant 13,40 % d'eau :

	Porosité
Méthode 1	16,9
» 2	17,5
» 3	18,6

Comme on le voit, ces valeurs sont très concordantes.

Ces résultats sont déduits des expériences suivantes : Poids de la pièce en argile plastique 76,3 gr. Cette pièce a été abandonnée à elle-même jusqu'à ce que son poids fût égal à 62,23 gr. Pendant ce laps de temps, la contraction linéaire moyenne avait été de 6,19 %, ce qui équivaut à une contraction de volume de 17,5 %. Elle contenait encore 8,92 gr. d'eau. La porosité calculée d'après la formule est de 16,9 %.

On partagea alors la pièce en deux parties :

A pesant	15,09 grammes
B »	44,12 »

A fut imbibé de pétrole ($d = 0,824$) et atteignit le poids de 16,35 gr., ce qui représente un accroissement de poids de 1,26 gr.

Le volume du pétrole absorbé a donc été 1,52 cc. D'autre part, le poids de A suspendu dans du pétrole était égal à 9,2 gr. Perte de poids égale à 7,15 gr. Le volume de l'argile est donc $\frac{7,15}{0,824} = 8,68$ cc. et la porosité est $\frac{1,52}{8,68} \times 100 = 17,5$ %.

Le fragment B fut complètement desséché, il pesait alors 37,73 gr. La densité de l'argile étant 2,65, son volume était égal à 14,24 cc. Le volume d'eau contenu dans B était de 6,39 cc. Le volume total de B avant dessiccation fut obtenu, d'après le volume de A, par une simple proportion ; on trouva ainsi $\frac{8,68 \times 44,12}{15,09} = 25,35$ cc. On avait donc :

Volumes des pores = 25,35 — (14,24 + 6,39) = 4.72 cc. = 18,6 %.

Passons maintenant aux résultats des déterminations relatives à la résistance à la traction.

Le tableau ci-dessous renferme les résultats expérimentaux des mesures de résistance de kaolin à divers états d'humidité, on a, en outre, indiqué la contraction durant la dessiccation et la porosité calculée par la formule donnée plus haut. Quand on avait plusieurs mesures divergentes de résistance se rapportant à des argiles de même composition, on a toujours attaché plus d'importance aux valeurs les plus élevées qui, à part les erreurs expérimentales, doivent seules être exactes. Les valeurs plus faibles font supposer l'existence dans l'argile de défauts et de lignes de moindre résistance. En fait, il n'est pas très facile d'obtenir une matière absolument continue et homogène, surtout si l'argile est très plastique.

La résistance à la traction varie d'une façon remarquable avec la porosité de l'argile. Elle croît graduellement jusqu'à un premier maximum pour une porosité égale à 10 %, décroît jusqu'à un minimum à 40 % de porosité et atteint ensuite rapidement son maximum pour la porosité limite (45-47 %).

Poids initial grammes	Poids au moment de l'expérience grammes	Poids après dessication grammes	Contraction linéaire %	Contraction cubique %	Poids de rupture grammes	Surface de la cassure	Résistance à la traction kilogrammes par centimètre cube	Porosité %	Teneur en eau %
94,8	168,35	65,35	6	16,96	97,7	13,5 × 27,5	1,28	39,95	3,9
158,0	48,07	109,66	3	8.80	157,95	22.6 × 27,8	1,24	3,14	38,5
116,3	84,05	80,50	6	16,96	135,0	16,5 × 27,5	1,5	39,59	4,2
175,65	131,79	120.84	7	19,52	229	24,5 × 27,5	1,7	12,75	8,3
144.4	133,42	98,99	3	8,80	178,5	20,75 × 28	1,53	6.46	25,8
137,15	102,02	95,3	5	14,24	187	20 × 27,5	1,7	19,73	7,5
133,5	91,2	91,2	6	16,96	533	17,75 × 27,5	5,4	47,2	0
161,3	110,55	110,55	6,75	18,92	372	22,72 × 26,87	3.05	45,3	0
105,85	73,4	73,4	6,2	17,49	423	32,75 × 14,5	3,88	45,3	0
121,53	98,15	85,04	5,5	15,62	179	17,25 × 27.5	1,88	23,43	13,36
113,37	92,95	79,23	6	16,96	191	30 × 15.75	2,03	19,82	14,80
138,0	127,1	97,1	4	11,5	220,5	27,5 × 19,2	2,09	4,80	23,6
145,13	130,8	101,42	4,5	12.9	250,5	27,5 × 20,5	2,22	7,13	22,46
117,64	82,0	82,0	6,2	17,49	481	30,5 × 16,5	4,78	44,03	0
110,13	78,34	76,5	6,0	16,96	126,5	26,7 × 15,5	1,52	42,0	1,86
141,72	102,73	98,99	6,2	17,49	142,7	27,5 × 18,5	1,4	39,1	3,64
115,15	81,93	80,87	6,2	17,49	204	28,7 × 16,5	2,15	42,05	1,41

Poids initial grammes	Poids au moment de l'expérience grammes	Poids après dessication grammes	Contraction linéaire $^0/_0$	Contraction cubique $^0/_0$	Poids de rupture grammes	Surface de la cassure	Résistance à la traction kilogrammes par centimètre cube	Porosité $^0/_0$	Teneur en eau $^0/_0$
129,25	92.3	90,62	6,0	16,96	171	28,5 × 17,7	1,69	41,87	1,82
148,4	133,72	104,6	4,0	11,5	302	26,5 × 20	2,85	8,78	21,77
148,73	132.2	104,8	4,2	12,1	293	25 × 19,5	3,00	10,6	20.67
138,5	116,9	96,91	5,5	15,62	161,4	25 × 17,75	1,82	14,2	17,1
138,2	114,77	97.67	4,5	12,9	215	24,75 × 18.5	2,35	17,88	14,9
128,85	105,3	90,66	6,2	17,49	167	24 × 18,5	1,88	19,86	13,91
116,52	91,5	82,03	5,5	15,62	136	24,75 × 14,75	1,82	28,24	10,35
97,8	72,15	68,67	6	16,96	105	24 × 14	1,56	37	4,82
140,84	121,28	97.96	6	16 96	265	24 × 20	2,76	10,83	19,23
110,52	80,60	76,74	6,5	18,27	110	15,5 × 24	1,48	37,24	4,79
102,64	75,40	71,89	6,0	16,96	103	14,5 × 24,5	1,45	37,53	4,65
125,45	91,98	87,93	7	19,57	146	17,0 × 26	1,65	35,91	4,29
137,32	106,13	96,78	9	24,66	183	22,7 × 19,5	2,06	22,56	8,8
184,62	149,65	129,95	6,7	18,79	245	54,5 × 24,25	2,06	20,03	13,2
116,76	81,96	81,89	5	14,24	349	33,5 × 14,5	3.39	46,89	0,1
125,3	89,01	87,86	6	16,96	210	26,5 × 16	2,48	43,45	1,3
125,32	88,17	84.92	6	16,96	299	28,5 × 16,2	3,23	»	0,28

Les relations entre la résistance et la teneur en eau sont assez semblables aux précédentes. La résistance maximum correspond à l'argile sèche, à 5 $^0/_0$ d'humidité, la résistance passe par un minimum puis elle augmente lentement jusqu'à un nouveau maximum à 20 $^0/_0$ d'humidité, à partir de cette teneur, elle tombe rapidement à 0.

Avant d'examiner la raison de cette variation régulière de résistance de l'argile, il nous faut étudier la question de la contraction qui a lieu hors de la dessiccation et les rapports existants entre cette contraction, la perte en eau et la porosité.

M. Aron a montré qu'on peut distinguer trois étapes dans la dessication de l'argile :

1[e] Etape où la contraction cubique est égale au volume de l'eau perdue, en d'autres termes, l'espace laissé libre par l'eau est occupé par l'argile ;

2[e] Etape où la contraction cubique est moindre que le volume de l'eau perdue, une partie de l'espace laissé libre par l'eau est réoccupée par l'argile, l'autre reste libre ;

3[e] Etape. tout l'espace laissé libre par l'eau reste libre.

Nous avons repris ces expériences avec l'argile dont nous disposions et nous avons reconnu l'exactitude des vues de M. Aron.

Nous avons procédé comme suit :

On formait un prisme de 120 millimètres de long et de 20 millimètres de section environ avec de l'argile bien battue. On le plaçait sur une plaque de verre légèrement humectée d'huile et on pesait le tout. On traçait, à chaque extrémité du prisme, sur une même face, un repère dans l'argile et on mesurait la distance des deux traits. On laissait alors l'argile sécher dans le laboratoire, à la température ordinaire, et, de temps à autre, on mesurait la perte en eau et la contraction.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant ; la porosité a été calculée par la formule donnée plus haut :

Poids de la plaque et de l'argile	Poids de l'argile	Distance des repères	Contraction	Contraction linéaire $^0/_0$	Contraction cubique $^0/_0$	Humidité $^0/_0$	Porosité $^0/_0$
Grammes	Grammes						
353,35	141,67	9,075	»	»	»	30,28	2,0
348,32	136,64	8,87	0,205	2,26	6,6	27,7	1,63
347,80	136,12	8,845	0,23	2,537	7,37	27,4	1,47
346,82	135,14	8,805	0,27	2,98	8,66	26.85	1,47
345,49	133,81	8,765	0,31	3,41	9,9	26,20	1,90
344,65	132,98	8,750	0.325	2,58	10,34	25,7	2,5
341,75	130,07	8,630	0,445	4.91	14,0	23,9	2,5
340,94	129,26	8.615	0,460	5,07	14,4	23,58	3,17
340,09	128,41	8,575	0,50	5,50	15,7	23,05	3,0
338,77	127,09	8,555	0,520	5,72	16,3	22,23	4,3
334.55	122,87	8,465	0,610	6,72	18,8	19,63	7,7
[329,18	117,50	8,43	0,645	7,10	20,0	16,75	13,0]
324,93	113,25	8,46	0,615	6,77	19,0	12,67	22,2
»	98,8 Siccite complète	»	»	»	»	»	»

On observe donc que la contraction, pendant la dessication, peut être divisée en étapes :
1) Celle où la contraction cubique est égale au volume d'eau évaporée ;
2) Celle où la contraction cubique est moindre que le volume d'eau évaporée ;
3) Celle où la contraction cubique devient nulle.

Dans le cas de notre argile, la seconde étape n'est pas très bien définie. La troisième commence pour une teneur en eau de 20 °/₀ environ. La contraction ayant eu lieu jusqu'à ce point de dessication, c'est aussi la teneur en eau à partir de laquelle le plus grand nombre de particules argileuses existent dans une section unité. A partir de cette teneur, ce nombre, qui a cru constamment durant la dessication, devient constant.

Au commencement de la seconde étape de la dessication, la porosité s'accroit, du fait que l'espace laissé libre par l'évaporation de l'eau n'est pas entièrement réoccupé par l'argile. Durant la troisième étape, l'augmentation de porosité est maximum et égale au volume de l'eau évaporée.

En ce qui concerne les relations entre la résistance et l'humidité, l'argile présente un maximum de tenacité de 3 kilogrammes par centimètre carré pour la teneur en eau de 20 °/₀. Quand la teneur en eau s'élève, la résistance décroît régulièrement jusqu'à ce que l'argile devienne plastique. D'un autre côté, si l'on dessèche de l'argile renfermant 20 °/₀ d'eau, sa résistance décroît régulièrement jusqu'à un minimum vers 2 à 5 °/₀ d'eau ; elle croît ensuite très rapidement et présente un nouveau maximum de 5,4 kil. par centimètre carré pour l'argile séché à 120°.

On peut expliquer le premier maximum par le fait que nous avons signalé : c'est à ce point (20 °/₀ d'eau) qu'on trouve, par unité de section, le nombre maximum de particules argileuses ; c'est par conséquent le point où il faut vaincre la cohésion du nombre maximum de particules pour provoquer la rupture. Une fois ce point de dessiccation dépassé le nombre de particules argileuses par unité de section n'augmente plus. La chute de résistance qu'on constate alors a probablement pour raison l'élimination de l'eau entre les particules; comme on le sait, la présence d'une couche d'eau entre deux surfâces solides augmente leur cohésion.

Le minimum atteint pour une teneur en eau de 2 à 5 °/₀ est suivi d'un accroissement rapide. Nous l'attribuons à l'élimination presque complète de l'eau qui peut provoquer une sorte de feutrage des particules, suffisant pour expliquer l'augmentation de résistance.

Il est intéressant de signaler à ce sujet que les potiers ont l'habitude de retirer des moules et de changer de place leurs pièces, lorsque, pendant la période de dessiccation, elles commencent à blanchir: c'est justement le point où commence l'accroissement rapide de porosité et où est situé le premier maximum de résistance.

Analyse rationnelle de l'argile.

Par **MM. W. Jackson et E. M. Rich**

(*The Journal of the Society of chemical Industry*, 31 décembre 1900).

L'analyse rationnelle de l'argile a pour but d'établir la proportion de ses divers constituants, argile proprement dite, feldspath et quartz. On arrive à ce but en utilisant l'action de l'acide sulfurique chaud sur le silicate d'alumine hydraté (argile). L'alumine entre en solution à l'état de sulfate, la silice reste à l'état amorphe et est redissoute ensuite dans une solution alcaline diluée.

M. Seger, qui a beaucoup étudié cette méthode affirme qu'en aucun cas le feldspath n'est attaqué à chaud, par l'acide sulfurique. Les expériences qu'il a effectuées lui ont donné 2,24 °/₀ de feldspath dissous et il attribue ce fait à une hydratation partielle de la substance employée (Seger, *gesammelte Schriften*, p. 42).

D'un autre côté, M. Langenbeck cite des expériences où, dans un cas, 18,56 °/₀ et, dans l'autre, 16,05 °/₀ du feldspath ont été dissous en traitant l'argile par cette méthode (Langenbeck, *Chemistry of Pottery*, p. 9). Il en conclut qu'on ne peut négliger l'action de l'acide sulfurique sur le feldspath. En raison des divergences des résultats de ces deux observateurs, nous nous sommes proposé d'étudier à nouveau ce sujet.

On pulvérisa un cristal limpide d'orthoclase dans un mortier d'agathe; on fit digérer 0,5 gr. de la poudre obtenue avec de l'acide sulfurique qu'on chassa ensuite complètement par évaporation. Ensuite on traita la masse par de l'eau additionnée d'acide sulfurique, on filtra et on lava à l'eau le résidu. Le filtratum fut évaporé à siccité puis le résidu calciné jusqu'à ce qu'il ne se dégageât plus de vapeurs blanches. Le poids de ce résidu était de 9,2 mgr. Il fut dissous dans l'acide chlorhydrique et l'on précipita l'alumine de cette dissolution.

On obtint ainsi 2,0 mgr. d'alumine. Le reste comprenait le résidu de l'acide sulfurique (3 milligrammes) et 4,2 mgr. de sulfate de potasse, soit 2,1 mgr. d'oxyde de potassium. Signalons que le rapport de l'alumine à la potasse en solution est le même que celui de l'alumine à la potasse dans le feldspath. En traitant le résidu de feldspath par 50 centimètres cubes d'une solution de soude caustique à 1 °/₀ portée au voisinage du point d'ébullition on obtint, en solution, 7,0 mgr. de silice. C'est la quantité équivalente à la somme des bases. On peut conclure de cette expérience qu'en traitant le feldspath par l'acide sulfurique en suivant les conditions prescrites pour l'analyse rationnelle de l'argile, le feldspath se dissout faiblement. Les matières dissoutes sont, entre elles, dans le même rapport que dans le feldspath.

Fait curieux, la quantité dissoute a été, dans ce cas, rigoureusement égale à celle indiquée par M. Seger, soit 2,4 $^0/_0$.

Nous nous proposons d'examiner ultérieurement si le feldspath ainsi traité est de nouveau attaqué lorsqu'on répète l'opération.

M. Seger, M. Böckmann, ni M. Langenbeck n'indiquent la concentration à choisir pour la solution alcaline, non plus que la durée de l'observation. Nous avons trouvé qu'en chauffant (sans faire bouillir), pendant une heure, du feldspath avec une solution à 5 $^0/_0$ de soude caustique, il se dissolvait 2,4 $^0/_0$ de silice et 1 $^0/_0$ d'alumine ; en répétant l'opération on dissolvait encore 1,4 $^0/_0$ et 0,4 $^0/_0$ de ces deux composés. Il en résulte que de la soude caustique à 5 $^0/_0$ n'aura pas seulement pour effet de dissoudre la silice amorphe, mais aussi d'attaquer le feldspath. C'est ce qui, peut-être, explique les résultats élevés de M. Langenbeck.

Si l'on considère le mode de formation des dépôts de kaolin et d'argile plastique, on doit naturellement s'attendre à ce que le grain de cette dernière matière soit plus fin que celui de la première. L'analyse rationnelle peut donc être moins exacte dans le second cas que dans le premier, le feldspath offrant une surface plus étendue à l'action décomposante des réactifs.

On levigea du feldspath broyé et on en sépara et sécha une fraction réduite en poudre très fine. On la mélangea en parties égales avec de l'argile ne contenant pas de feldspath. Puis on fit l'analyse rationnelle du mélange. La solution alcaline employée était à 1 $^0/_0$ et fut portée quelques minutes à l'ébullition.

Au bout de trois opérations consécutives, il s'était dissous 2 $^0/_0$ du felspath et l'on n'était pas arrivé à la limite, c'est-à-dire que le dernier liquide contenait encore des quantités appréciables d'alumine.

D'autres expériences, faites sur des mélanges de feldspath et d'argile, en proportion variable, ont donné 30 et 35,66 $^0/_0$ de feldspath dissous.

Il semble donc que, pour l'argile plastique — et, en général, pour toutes les argiles secondaires — on ne peut attendre des résultats exacts de l'analyse rationnelle, même en prenant des précautions minutieuses.

Le tableau suivant indique les teneurs en alcalis de la substance argileuse d'argiles plastiques et de kaolins donnant le même $^0/_0$ final en alcali.

$^0/_0$ final en alcali		$^0/_0$ d'alcali dans la substance argileuse	
Argile plastique	Kaolin	Argile plastique	Kaolin
0,78	0,75	0,56	0,02 (1)
1,08	1,18	1,24	0,21 (1)
1,55	1,60	2,36	0,99 (1)
2,11	2,26	3,85	1,84 (1)
0,48	0,51	0,45	0,13 (1)
3,44	3,39	4,22	2,75 (2)

On voit nettement que, pour deux argiles correspondantes, la substance argileuse de l'argile plastique est beaucoup plus riche en alcali que celle du kaolin.

Cela peut n'être pas dû à une différence intrinsèque entre les substances argileuses, mais plutôt à l'état de division extrême du feldspath de l'argile plastique ; il offre une surface plus étendue à l'action des réactifs et se dissout en plus grandes quantités.

(1) Seger, *loc. cit.*
(2) Langenbeck, *loc. cit.*

PRODUITS PHARMACEUTIQUES. — EXTRAITS

Titrage et essai physiologique des extraits pharmaceutiques.

Par **M. Georges Ponthieu**

Nous avons pensé intéresser nos amis d'Europe et la profession médicale en faisant connaître un système remarquable de dosage des extraits pharmaceutiques qui a été introduit et employé depuis près de vingt ans par une maison qui occupe la première place aux Etats-Unis parmi les fabricants de produits pharmaceutiques (1). Nous n'avons pas l'intention de décrire dans cet article des procédés d'analyse qui ont été améliorés peu à peu après de longues années de recherches et qui ont été portés actuellement à un degré de perfection qu'il semble difficile de dépasser, nous pourrons y revenir à l'occasion. Nous voulons seulement attirer l'attention des médecins et pharmaciens sur la grande utilité qu'il y aurait à n'employer dans les prescriptions que des extraits dont on connaisse exactement la teneur en principes actifs, surtout pour certaines plantes dont l'action thérapeutique est particulièrement violente.

Cette idée du titrage des extraits pharmaceutiques n'est pas neuve ; en effet, depuis longtemps la maison dont nous avons cité le nom l'avait mise en pratique aux Etats-Unis et l'a vu accueillir avec grand succès par le monde médical. La pharmacopée américaine a consacré officiellement ce principe puisque, dans son édition de 1890, elle indique un titre d'alcaloïdes pour les préparations de noix vomique, d'opium et de quinquina.

Utilité du dosage des extraits et autres préparations pharmaceutiques.

Il n'est que trop certain que l'action thérapeutique d'un extrait ou d'une teinture préparée en suivant rigoureusement les instructions du Codex est excessivement variable, cela tout en tenant compte de l'idiosyncrasie du malade ; quelquefois cette action est excessive, le plus souvent elle est insuffisante et rarement, sous des conditions semblables, des doses semblables de médicaments, préparés par les mêmes procédés et avec les mêmes soins, produisent des résultats concordants. Ce manque d'uniformité dans l'action des préparations galéniques est une source d'incertitude continuelle et certainement une des plus grosses difficultés que rencontre le praticien.

Au lieu de suivre purement et simplement les instructions d'une pharmacopée qui ordonne de traiter la plante, préalablement choisie par un examen plus ou moins superficiel, par un véhicule appropriée, et cela pour la production d'une quantité ou d'un volume déterminé (comme dans le cas des extraits fluides), n'était-il pas très intéressant pour une maison, dont le principe est de faire passer avant tout la qualité des remèdes, de se rendre compte exactement de la valeur thérapeutique de ses préparations les plus actives, en cherchant à évaluer les principes actifs contenus dans les drogues premières employées à leur fabrication.

Il est certain que, au début, cette question était hérissée de difficultés de toutes sortes : il fallait une installation très spéciale et très coûteuse, surtout pour les essais physiologiques dont nous dirons quelques mots plus loin, il fallait un personnel de chimistes et de pharmaciens de premier ordre pour déterminer les méthodes de dosage les plus exactes, et de docteurs au courant de l'action thérapeutique des médicaments. C'est à cause des dépenses premières et des frais généraux considérables qu'entraîne une semblable organisation que certaines maisons ont combattu jusqu'ici cette idée de dosage avec une énergie digne d'une meilleure cause.

Objection qui a été soulevée et comment elle doit être acceptée.

L'on sait que l'action thérapeutique particulière des drogues énergiques est due presque entièrement à certains constituants bien définis appelés principes actifs, cette action étant modifiée plus ou moins par la présence d'autres constituants moins importants. Ces principes actifs sont des alcaloïdes dans le cas de l'aconit, de la belladone, de la jusquiame, de la coca, de la noix vomique, etc., des glucosides dans le cas de la digitale, du strophantus ; des résines dans la scammonée, le gingembre, la podophylle, etc., des substances neutres azotées dans le cas des cantharides, etc.

Une objection qui a été soulevée par ceux qui combattent le principe du dosage des extraits et drogues pharmaceutiques est basée sur ce fait que les principes actifs contenus dans les plantes (alcaloïdes, glucosides et autres) ne représentent pas l'action thérapeutique totale de la plante, action modifiée par la présence d'autres constituants, et que, par conséquent un dosage basé seulement sur la quantité de ces principes actifs est erroné. Nous ne croyons pas en effet que le principe actif généralement dosé par les méthodes chimiques, et qui est pris comme base de comparaison, représente l'activité totale de la plante ; mais nous croyons certainement que c'est à ce principe actif que la plante et ses préparations doivent la majeure partie de leur action thérapeutique, de leurs effets médicinaux particuliers. Il suit de là qu'il n'est pas logique de condamner une méthode qui détermine avec beaucoup d'exactitude la quantité des constituants les plus importants des plantes, et il semble raisonnable de supposer que lorsque le constituant le plus important est présent dans une proportion convenable, les constituants secondaires doivent exister approximativement dans le même rapport ; ceci est du

(1) Nous voulons parler de la maison Parke, Davis et Cie, fondée en 1866, qui emploie actuellement environ 2,000 personnes dans son usine et maison-mère de Détroit (Etats-Unis).

reste généralement admis. Nous ferons remarquer aussi qu'en plus des méthodes chimiques, qui ne sont pas toujours applicables, nous avons à notre disposition l'essai physiologique qui permet de juger de l'activité totale de la plante.

Comme exemple de ce que nous avons avancé, nous pouvons citer le cas de l'opium et de ses préparations qui sont universellement évalués tant au point de vue thérapeutique qu'au point de vue commercial, par leur richesse en morphine et pourtant il est bien certain que la morphine ne représente pas l'action totale de l'opium ; cependant le dosage de cet alcaloïde permet d'évaluer l'activité de l'opium comme médicament. Nous pouvons encore citer le quinquina, dont la valeur est appréciée selon sa richesse en quinine, la noix vomique, par sa richesse en strychnine et en brucine (pharmacopée américaine, 1890, et anglaise, 1898). Pourquoi alors ne pas étendre cette idée de dosage à toutes les autres préparations des plantes actives et principalement à l'aconit, la digitale, la belladone, le jusquiame, la stramoine, la kola, la podophylle, etc., ainsi qu'aux cantharides et pourquoi ne pas amener ces préparations à un titre convenable et toujours le même.

La vente sans cesse grandissante en France des extraits fluides américains rend la question d'actualité et nous croyons l'idée intéressante d'exiger et de n'employer en pharmacie que des extraits rigoureusement dosés à un titre donné de principe actif, *titre qui serait indiqué sur l'étiquette et garanti par le fabricant*. Il est certain que de semblables préparations, toujours constantes dans leurs effets, inspireraient aux docteurs une confiance absolue et auraient un grand succès. Les teintures, les extraits ordinaires, les extraits secs, seraient titrés et garantis de la même manière.

Chiffres significatifs.

Quelques chiffres que nous extrayons au hasard de nos cahiers d'analyse montrent combien est parfois considérable la variation dans la teneur en principes actifs de certaines plantes très usuelles.

Fèves de calabar. — Esérine, $^0/_0$: 0,23, 0,3, 0,2, 0,28, 0,25, 0,16, 0,3.

Cantharides. — Cantharidine, $^0/_0$: 0,55, 0,37, 0,12, 0,42, 0,5, 1,06, 1, 0,5, 0,62, 0,87, 0,55, 0,32, 0,83.

Quinquina calisaya. — Alcaloïdes totaux (quinine, cinchonidine, quinidine, etc.), $^0/_0$: 3,6, 4,2, 4,8, 10, 8,6, 6,2, 5,2, 7,26, 6,28, 6,39, 5,83, 5,2, 7,2.

Quinquina rouge. — Alcaloïdes totaux, $^0/_0$: 5,9, 5,2, 7,5, 6, 4,6, 8,3, 4,2, 8, 5,8, 6, 7,5, 4,2, 9, 6,88, 7,35, 8,5.

Feuilles de coca. — Cocaïne, $^0/_0$: 0,68, 0,6, 0,48, 0,69, 0,4, 0,62, 0,39, 0,8, 0,65, 0,98, 0,5, 0,72, 0,35, 0,64, 0,51, 0,85.

Racine de colchique. — Colchicine, $^0/_0$: 0,4, 0,55, 0,52, 0,74, 0,5, 0,54, 0,52, 0,58, 0,45, 0,42, 0,52, 0,58, 0,34, 0,6, 0,31, 0,54, 0,3, 0,56.

Semences de colchique. — Colchicine, $^0/_0$: 0,56, 0,4, 0,67, 0,72, 0,52, 0,55, 0,45, 0,8, 0,62, 0,67, 0,32.

Noix vomique. — Brucine et strychnine, $^0/_0$: 2,75, 2,78, 2,48, 3, 2,63, 2,99, 2,74, 3, 2,82, 2,56, 2,92, 2,03, 2,05, 3,02, 3,5, 3,25, 2,76, 2,85, 3,2, 2,5.

Jusquiame. — Alcaloïdes, totaux $^0/_0$: 0,07, 0,06, 0,11, 0,10, 0,11, 0,06, 0,12, 0,10, 0,10, 0,09, 0,11, 0,12, 0,09, 0,05, 0,11, 0,12, 0,07, 0,14, 0,14, 0,06.

Fougère mâle. — Acide filicique, $^0/_0$: 0,29, 0,35, 0,4, 0,65, 0,22, 0,38, 0,4, 0,26, 0,24, 0,39, 0,3, 0,27, 0,5, 0,1, 0,29, 0,5, 0,6, 0,27, 0,59, 0,6.

Grande ciguë. — Semences, coniine, $^0/_0$: 0,42, 0,48, 0,75, 0,91, 0,74, 0,74, 0,73, 0,65, 0,40, 0,43, 0,82, 0,84, 0,57, 0,43.

Hydrastis canadensis. — Hydrastine, $^0/_0$: 1,9, 1,7, 2, 1,8, 2,05, 2,3, 1,55, 2,05, 2,3, 2,62, 2,44, 3,15, 2,1, 1,55, 2,4, 2,3, 2,3, 2,95.

C'est une exception plutôt qu'une règle de trouver des lots successifs de plantes qui, tout en ayant un aspect physique identique et tout en étant choisis par un acheteur très expérimenté, offrent une composition semblable.

Prenons au hasard deux lots de plantes dans la liste ci-dessus et préparons, avec chacun de ces lots, deux doses d'extraits fluide américain en suivant exactement les indications de la pharmacopée qui exige qu'un centimètre cube de l'extrait terminé représente un gramme de la plante employée, mais qui ne spécifie aucun titrage final du principe actif, si ce n'est pour les préparations d'opium, de quinquina et de noix vomique — (pharmacopées américaine et anglaise ; codex français, préparations d'opium seulement).

Les résultats ci-dessus, obtenus après de nombreuses expériences des plus minutieuses, démontrent que, très souvent, il arrive qu'une dose d'un extrait pourra contenir deux fois plus de principe actif qu'un autre extrait de la même plante, provenant d'un lot différent ; d'où il résultera le grave inconvénient pour le médecin d'être exposé, suivant l'extrait qui aura été délivré, à augmenter du double ou à diminuer de moitié la mesure de l'effet thérapeutique qu'il désire produire chez le malade.

Ceci s'applique aussi bien aux teintures, extraits mous et secs qu'aux extraits fluides et nous sommes d'avis que chaque venue d'une préparation pharmaceutique quelconque devrait être dosée et amenée à un titre donné de principe actif et ne peut pas être pour le médecin, comme c'est le cas actuellement, une source d'incertitude par suite de variations constantes dans l'action thérapeutique.

L'expérience que nous avons de certaines maisons nous a montré que ces règles qui devraient être respectées et absolues sont trop souvent laissées de côté.

Nous savons par exemple qu'il n'est pas rare d'ajouter du caramel à une teinture dans le but de lui donner la même nuance que la préparation précédente, les qualités thérapeutiques de la teinture étant jugées d'après sa couleur ! Certains marchands de vins et liqueurs donnent par ce procédé une réelle valeur, aux yeux du client, au rhum ou supposé tel, qu'ils ont en cave : le caramel agit ainsi d'une façon remarquable.

Bien que cette pratique du débitant soit très condamnable en ce que le consommateur ne doit jamais

être trompé sur la qualité de la marchandise vendue, elle est loin d'avoir des conséquences déplorables comme cela aurait lieu, en pharmacie.

On a vu ajouter de la quassine à des préparations de gentiane pauvre en principe amer et dans certaines maisons on réserve les meilleures plantes pour la fabrication des alcaloïdes, tandis que le reste, tout ce qui est altéré, pourri par l'humidité ou la fermentation ou mangé aux vers, tout ce que l'on a acheté *dans de bonnes conditions*, c'est-à-dire à prix très réduit et sans tenir compte de la qualité, est réservé pour les extraits. Enfin il n'est pas rare de voir conserver lors de la fabrication des alcaloïdes la partie cristallisable et très pure pour la vente et d'employer les résidus incristallisables, dont l'action thérapeutique est des plus incertaine pour les granules, pilules et tablettes.

De tels faits se passent de commentaires !

Titres adoptés pour quelques extraits de plantes actives et méthodes générales employées pour leur dosage

Comme nous l'avons dit plus haut, les pharmacopées anglaise et américaine indiquent les titres en principes actifs que doivent avoir les préparations d'opium, de quinquina et de noix vomique. La pharmacopée anglaise donne en outre des chiffres pour celles de belladone et d'ipécacuanha. Nous reproduisons ci après ces données officielles en ne nous occupant que des extraits fluides seulement :

Extrait fluide d'Opium, B. P. — Morphine	$0^{gr},75$	pour 100 centimètres cubes	
» » de Quinquina, B. P. — Alcaloïdes totaux . . .	5	»	»
» » de Noix vomique, B. P. — Strychnine	1, 50	»	»
» » » » U. S. A. — Alcaloïdes totaux.	1, 50	»	»
» » de Belladone, B. P. — Alcaloïdes	0, 75	»	»
» » d'Ipécacuanha, B. P. — Alcaloïdes	2 à 2, 25	»	»

Pour toutes ces préparations les méthodes d'essais sont indiquées dans tous leurs détails.

La détermination d'un titre « type normal » est surtout basée sur une longue expérience et se fait ainsi : — Le ou les principes actifs qui donnent à une plante ses propriétés particulières étant connus, on tient compte des résultats de dosage de ces principes, obtenus sur un nombre assez considérable de lots de cette plante, achetés à différentes époques de l'année et sur divers marchés, ces lots étant choisis avec les précautions habituelles : c'est-à-dire en écartant tous ceux qui auraient été mouillés par l'eau de mer ou qui seraient détériorés soit par l'échauffement, soit par l'humidité ou les vers. Ces lots sont titrés par différents procédés, les résultats étant vérifiés avec soin, comparés et notés. On comprendra qu'un travail semblable fait sur un grand nombre de plantes différentes et sur une quantité considérable de lots de diverses provenances demande plusieurs années avant que l'on puisse avoir à sa disposition les données nécessaires. Un nombre suffisant de résultats d'analyse une fois obtenus, on met de côté les rendements qui semblent anormaux, soit trop forts, soit trop faibles et il est alors relativement facile de décider une moyenne qui représente la quantité normale de principe actif que contient une plante de bonne qualité. Ce chiffre est pris comme base de comparaison pour les essais des lots futurs.

Il faut alors adopter comme règle absolue de n'acheter les matières premières de droguerie que sur échantillons essayés avant l'achat. — Ces échantillons seront dosés immédiatement (car l'acheteur ne peut attendre longtemps) en employant soit l'essai chimique, soit l'essai physiologique sur des animaux. Cette dernière méthode d'essai est utilisée lorsque le principe actif à titrer est altérable ou très difficile à obtenir à l'état pur comme c'est le cas avec la digitale, le strophantus, l'élatérium, l'ergot, le chanvre indien et quelques autres drogues, l'essai chimique dans ces cas étant trop long et incertain.

L'extrait est préparé avec tout le soin désirable, l'opération comprenant : la percolation par l'alcool de la plante titrée avant l'achat, puis la concentration des liqueurs par distillation lente dans le vide, à très basse température, et sans dépasser 45°C., afin d'éviter toute altération possible du produit. On emploie maintenant pour arriver à ce résultat des alambics chauffés au B. M. ayant une surface d'évaporation relativement considérable et contenant peu de liqueurs à la fois. Ces liqueurs arrivent automatiquement dans l'appareil au fur et à mesure de la concentration. En opérant comme il faut, le produit terminé dilué sous forme de teinture doit donner une solution ayant la couleur originale de la partie de la plante traitée.

On s'arrange de manière à avoir un extrait fluide trop fort en principe actif ; on en détermine le titre et d'après le résultat obtenu on calcule ce qu'il faut ajouter d'alcool (plus ou moins dilué suivant les cas) pour obtenir un liquide contenant la quantité normale pour cent de principe actif correspondant généralement à la quantité de plante employée. On suit en somme le même raisonnement que lorsqu'on prépare une liqueur normale pour l'analyse volumétrique :

Par exemple trouve-t-on qu'un extrait fluide d'ipécacuanha titre en sortant de l'appareil 2,75 gm pour 100 centimètres cubes d'alcaloïdes, le calcul montre qu'il faut ajouter pour chaque litre de cet extrait concentré 375 centimètres cubes d'alcool à (90°) pour obtenir un extrait fluide contenant 2 $^0/_0$ d'alcaloïdes ; 2 $^0/_0$ représentant la quantité moyenne d'alcaloïdes que doit contenir la racine d'ipéca, quantité déterminée comme nous l'avons expliqué plus haut.

Si au contraire on avait trouvé que l'extrait sortant de l'appareil titrait moins de 2 $^0/_0$, il aurait fallu pousser plus loin la concentration.

Nous donnons ci-après quelques-uns des chiffres les plus intéressants que Messieurs, Parke, Davis et Cᵒ ont adopté comme titres en principes actifs de leurs extraits fluides :

Extrait fluide d'Aspidosperma Quebracho. — Alcaloïdes	1	$^0/_0$ grammes
» » de Belladone (feuilles). — Atropine	0,35	»
» » » (racine). — Atropine	0,45	»
» » » B. P. — Alcaloïdes	0,75	»

Extrait fluide de fèves de Calabar. — Esérine	0,20 %	grammes
» » de Cantharides. — Cantharidine	0,50	»
» » de Quinquina. — Alcaloïdes totaux (dont la moitié de quinine)	5	»
» » de Coca (feuilles). — Cocaïne	0,50	»
» » de Colchique (racine). — Colchicine	0,50	»
» » » (semences). — »	0,50	»
» » de Ciguë. — Coniine	0,50	»
» » de Gelsemium (Jasmin sauvage). — Gelsemine	0,50	»
» » de Gaïac. — Résine	60	»
» » de Guarana. — Caféine	4	»
» » de Hoang-Nan. — Alcaloïdes	1	»
» » de Jusquiame. — Alcaloïdes totaux	0,1	»
» » d'Hydrastis Canadensis, — Hydrastine	2,5	»
» » de Fèves de Saint-Ignace. — Alcaloïdes totaux	2	»
» » d'Ipécacuanha. — Emétine	2	»
» » de Jaborandi. — Policarpine	0,5	»
» » de Noix de Kola. — Alcaloïdes	1	»
» » de Noix vomique U. S. A. — Alcaloïdes totaux	1,5	»
» » » » B. P. — Strychnine	1,5	»
» » d'Opium B. P. — Morphine	0,75	»
» » » P. D. et Cº. — Morphine	5	»
» » de Podophylle. — Résine	4,25	»
» » de Sanguinaire. — Sanguinarine	2,5	»
» » de Stramoine (feuilles). — Alcaloïdes totaux	0,3	»
» » » (semences). — » »	0,3	»

Le procédé le plus employé pour doser les alcaloïdes des extraits pharmaceutiques est une combinaison de la méthode gravimétrique et de la méthode volumétrique et dans la plupart des cas, ce procédé donne des résultats très exacts. Il consiste à extraire l'alcaloïde par précipitation par un alcali et séparation au moyen d'un dissolvant approprié, le plus souvent le chloroforme. La solution chloroformique est alors évaporée à siccité et donne un résidu d'alcaloïde qui n'est pas suffisamment pur pour être pesé directement. On le redissout dans un excès d'acide sulfurique ou chlorhydrique décime normal, puis on titre l'excès d'acide par une liqueur de soude. On obtient ainsi la quantité d'acide qui était combiné à l'alcaloïde, on en calcule le poids de ce dernier d'après sa formule chimique. Ce procédé réussit à merveille pour certains extraits tels que ceux de jusquiame, de belladone, de stramoine, d'hydrastis, etc.

Si l'on veut éviter de faire le dosage volumétrique, il est indispensable de purifier l'alcaloïde avant de le peser ; enfin dans le cas où la plante contient plusieurs principes actifs il est nécessaire de séparer ces divers principes ; par exemple dans le cas des extraits de quinquina, de noix vomique, de gelsémium, de podophylle, etc.

Plusieurs autres méthodes sont également utilisées ; notamment celle de Mayer et celle par précipitation de certains alcaloïdes à l'état de picrates. Il est recommandé de faire deux titrages pour chaque essai par des procédés différents autant que possible.

Essai physiologique de certaines préparations

L'uniformité dans l'action thérapeutique des médicaments est pour le médecin de la plus grande importance et passe certainement pour lui avant la pureté au point de vue chimique et le plus ou moins d'élégance avec laquelle la préparation est présentée.

Nous avons vu comment par l'analyse, on peut se faire le plus souvent une idée assez exacte de la valeur thérapeutique d'une préparation, mais nous avons dit que l'essai chimique n'est pas toujours applicable ; quelquefois il est matériellement impossible, d'autres fois il donne lieu à des résultats incertains sur lesquels il serait imprudent de se fier. Dans ces cas on doit recourir à l'essai physiologique.

C'est ainsi, par exemple, que l'évaluation de l'action thérapeutique de l'ergot d'après sa richesse en acide sclérotique ou ergotinique est complètement erronée ; ainsi que nous avons pu nous en assurer, non seulement l'acide ergotinique n'est pas le principe qui donne à l'ergot ses propriétés particulières, mais lorsqu'on l'administre pur par voie hypodermique, il exerce sur les centres nerveux une action dépressive dangereuse sans qu'il y ait production d'aucun effet hémostatique. Il n'y a aucune méthode chimique d'essai de l'ergot que nous connaissions, qui évalue son action particulière comme médicament.

Dans le cas du strophantus et de la digitale, leurs principes actifs, il est vrai, sont connus, mais ils sont d'une nature si délicate que l'on ne peut les obtenir purs sans les décomposer en partie, même en opérant avec beaucoup de soin ; l'essai chimique en ce cas n'est pas possible.

Une autre plante qu'il importe d'évaluer par l'essai physiologique est le chanvre indien ; cette plante très importante est peut-être la plus variable de toutes les plantes médicinales ; son principe actif que l'on suppose être une résine ne peut être séparé d'autres constituants et la méthode basée sur le titrage des matières résineuses est sans valeur. Le choix du chanvre indien est d'autant plus difficile que la plante femelle non fructifiée est seule possédée d'une action thérapeutique, les sommités de la plante mâle et de la plante femelle fructifiée étant sans action. Ces trois variétés sont tellement semblables que lorsqu'elles sont mélangées intimement, pressées et brisées dans des balles, il est à peu près impossible de distinguer la partie active des deux autres.

L'action thérapeutique n'est pas nécessairement non plus toujours proportionnelle à la teneur en alcaloïdes totaux, et lorsqu'il y a plusieurs principes présents dans une plante, il peut arriver que l'un

d'eux ait une action opposée aux autres. Si la séparation à l'état pur de ces principes à action différente n'est pas possible, l'essai physiologique doit alors être employé.

En somme, l'essai chimique sera et doit être préféré à l'essai physiologique chaque fois qu'il pourra donner des indications certaines sur la valeur thérapeutique d'une préparation et cela d'abord par raison d'humanité, ensuite parce qu'il est généralement moins coûteux et plus rapide que l'essai physiologique. On ne recourra à ce dernier que lorsqu'on n'aura aucun autre procédé à sa disposition.

L'essai physiologique est basé sur l'administration à des animaux de doses de médicaments proportionnelles à leurs poids, qui déterminent des manifestations d'action thérapeutique comparables à celles que l'on désire produire chez le malade.

Le médecin qui emploie un remède dans un but thérapeutique doit compter avec certaines causes de variations dans ses résultats : différences dans la marche de la maladie suivant les individus et d'après la toxicité plus ou moins grande des poisons sécrétés ; susceptibilité individuelle provenant de la race, du sexe, du climat, des conditions ambiantes, idiosyncrasie, etc.

Le physiologiste qui lui expérimente l'action d'un médicament sur des animaux en bonne santé n'a pas à craindre de semblables sources d'erreur ; il peut opérer dans les mêmes conditions d'expérience ou les varier à volonté ; il peut, en employant des méthodes convenables, déterminer très exactement l'influence des agents médicinaux sur les différents organes de l'animal et les observations sur lesquelles repose son jugement sont certainement moins sujettes à des causes d'erreur et plus exactes que celles du thérapeutiste.

Nous avons donné une idée des méthodes employées pour obtenir des préparations dont la teneur en principes actifs est à peu de chose près, toujours la même ; dans l'essai thérapeutique, il y a également des conditions à observer soigneusement pour obtenir des résultats exacts et concordants. D'abord le choix des animaux est de toute importance : des espèces différentes pouvant réagir différemment sous l'influence d'une même drogue, ce choix doit varier en conséquence suivant les préparations à essayer. C'est ainsi, par exemple, que l'action de la morphine sur les chiens est très comparable à celle produite chez l'homme, tandis que chez les chats et les cobayes elle agit d'une façon analogue à la strychnine, que la strychine est relativement peu toxique pour les poules, etc.

On n'arrive à déterminer l'espèce d'animaux le plus convenable à l'essai de chaque plante qu'après des recherches laborieuses.

Les conditions d'expérience pendant tout le temps que dure un essai doivent être rigoureusement les mêmes et l'on doit tenir compte du poids et de l'âge de l'animal, de sa nourriture, des conditions ambiantes de température, d'éclairage, de pression, etc. qui se rapprocheront autant que possible d'une normale.

Enfin pour obtenir des résultats exacts il est nécessaire d'opérer pour chaque essai sur un certain nombre d'animaux et de prendre une moyenne ; dans le cas de l'essai de la digitale sur des grenouilles par exemple, si l'on prend comme base de comparaison la dose minima toxique par gramme du poids de l'animal pour titrer une préparation, il peut être nécessaire d'employer deux ou trois douzaines de grenouilles à chaque essai. Le chanvre indien nécessitera une demi-douzaine ou plus de chiens et ainsi de suite.

Le mode d'administration de la préparation a aussi une très grande importance ; chez les grenouilles, les replis musculaires du ventre et du dos offrent un moyen facile d'introduire le poison ; chez les lapins, l'administration par la bouche n'est pas possible parce que l'estomac ne digère que très lentement ; la méthode hypodermique est employée en ce cas. Pour vérifier l'action du chanvre indien, on choisira le chien auquel on l'administrera sous forme d'extrait ; l'action physiologique de cette plante se manifestera quelque temps après, par une démarche vacillante, par de l'ataxie, par un abaissement de température et finalement par une insensibilité complète.

L'ergot de seigle est un des produits qu'il est très important de soumettre à l'essai physiologique à cause du nombre considérable de lots dépourvus de toute valeur thérapeutique, qui arrivent sur les marchés. Son action obstétricale sera essayée sur des animaux prêts à mettre bas, tandis que son effet hémostatique sera déterminé sur des coqs En effet l'expérience a démontré que sous l'influence de l'ergot la crête et la barbe du coq noircissent plus ou moins et même suivant les doses se gangrènent. Les effets du strophantus et de la digitale sont démontrés par des tracés graphiques du symographe, tandis que les effets particuliers des autres agents médicinaux sur la circulation et la respiration, les phénomènes nerveux et musculaires des divers organes sont enregistrés au moyen d'appareils semblables.

Dans tous les cas, le mode d'administration employé sera celui qui permettra l'absorption la plus rapide du remède et en même temps celui qui incommodera le moins l'animal.

Des effets produits, on établira des comparaisons avec des échantillons connus dont l'action thérapeutique aura été préalablement évaluée.

On déterminera donc avant tout, comme dans l'essai chimique, une moyenne qui représente l'action normale d'une plante de bonne qualité, cette moyenne étant obtenue sur les résultats d'essais d'un nombre considérable de plantes de diverses provenances, et devant servir de base de comparaison pour tous les essais futurs.

En observant avec soin toutes ces conditions, on doit obtenir des résultats concordants.

Les principales plantes et leurs préparations qu'il y a lieu de soumettre à l'essai physiologique sont celles d'aconit, de chanvre indien, de digitale, d'ergot, de strophantus, de convallaria majalis, de squille, d'élatérium, etc.

Les alcaloïdes et glucosides employés à la préparation des granules et pilules doivent être, comme les extraits, soumis à l'essai chimique et à l'essai physiologique, car il n'est pas prudent de se reposer seulement sur leur aspect physique.

Nous désirons enfin faire remarquer la très grande importance de l'essai physiologique dans le titrage du sérum antidiphtérique. Cet essai qui est actuellement employé dans plusieurs pays est pourtant bien plus délicat et ses résultats bien moins certains que l'essai d'une préparation pharmaceutique; en effet, il n'est pas possible de conserver longtemps des échantillons types de toxines et d'antitoxines capables de servir de base de comparaison, à cause de la perte graduelle que ces échantillons éprouvent avec le temps. Les préparations de plantes sont au contraire suffisamment stables pour permettre de conserver des échantillons types dont la composition est invariable.

Nous tenons à remercier en terminant M. le professeur Frank G. Ryan de l'Ecole de pharmacie de Philadelphie et M. le docteur E. M. Houghton, directeur des services de physiologie et de bactériologie de Parke, Davis et Cie pour la courtoisie qu'ils ont montrée à notre égard en voulant bien mettre à notre disposition leurs notes de laboratoire et nous donner des explications très intéressantes sur certains points de cet article.

Une nouvelle méthode pour la détermination de la teneur en alcaloïdes des écorces de quina.

Par **M. B. A. Van Ketel.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie* 1901, p. 313.)

Toutes les méthodes de détermination des alcaloïdes de l'écorce de quina sont destinées à effectuer le plus rapidement, le plus complètement et le meilleur marché possible l'extraction de ces écorces. En groupant ces méthodes, on arrive aux méthodes à la chaux, aux acides et à l'ammoniaque, que M. Swaving (*Thèse*, Erlangen 1885) a décrites et étudiées.

La méthode à l'ammoniaque, trouvée d'abord par Prollius et modifiée par Biel, de Vrij, Habensack, Keller, Ekroos, etc. et introduite, avec quelques modifications, parmi les méthodes officielles allemandes, est particulièrement propre à l'analyse pharmaceutique des écorces de cinchona.

Voici les bases de cette méthode. On fait digérer, en agitant fréquemment, une quantité déterminée de l'écorce réduite en poudre fine avec un mélange d'alcool, de chloroforme et d'ammoniaque, d'alcool, d'éther et d'ammoniaque ou d'éther, de chloroforme et d'ammoniaque ou de soude. Après un temps plus ou moins long, on filtre on décante une partie aliquote de la solution, on la distille ou on la traite par un acide dilué, puis on détermine les alcaloïdes par gravimétrie ou par volumétrie. Ce procédé présente plusieurs inconvénients : les dissolvants employés sont très volatils et il est très difficile, par les temps chauds, de mesurer avec exactitude une partie aliquote de l'extrait; le même fait se présente lors de la filtration. En outre, la détermination est longue, elle dure une demi-journée et les dissolvants employés ne peuvent servir à nouveau ce qui rend la méthode coûteuse. Je me suis proposé d'étudier une méthode rapide évitant ces désagréments.

J'emploie une méthode combinée, à la chaux et à l'ammoniaque dont voici la description. On broye dans un mortier 4 grammes d'écorces sèches et finement pulvérisées avec deux grammes de chaux éteinte jusqu'à ce que la masse soit homogène; on ajoute alors, par petites portions, la quantité suffisante d'ammoniaque (4 1/2 à 5 centimètres cubes) et on continue à broyer jusqu'à ce que la pâte en soit bien humectée.

La pâte est alors placée dans un ballon d'Erlenmeyer de 300 centimètres cubes de capacité, on lave le mortier et le pilon avec 25 centimètres cubes d'éther qu'on verse avec 100 nouveaux centimètres cubes dans le ballon. On porte alors, pendant une demi heure au bain-marie, au réfrigérant ascendant. L'écorce pulvérisée doit être continuellement en mouvement dans le liquide.

On fait refroidir dans l'eau et on filtre la solution éthérée sur un tampon de ouate, et on recueille le filtratum dans un entonnoir à robinet, on lave le ballon et la poudre restée sur le tampon avec 30 centimètres cubes d'éther et on exprime avec le doigt pour ne pas perdre de liquide. On agite violemment pendant trois minutes la solution éthérée avec 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 10 $^0/_0$ et on abandonne au repos pour laisser se rassembler la solution aqueuse faiblement colorée des alcaloïdes. En agitant lentement l'entonnoir, on rassemble les gouttes de liquide restées contre les parois puis on laisse écouler la solution aqueuse. On répète l'extraction avec 5 centimètres cubes d'eau. Quant à l'éther on le recueille dans un flacon, on le sèche sur du chlorure de calcium et on le rectifie; il est alors prêt à servir pour une nouvelle opération.

La solution chlorhydrique est alors versée dans un entonnoir à robinet et additionnée de 80 centimètres cubes d'éther puis de soude caustique jusqu'à ce qu'elle soit alcaline. On agite alors fortement, on laisse reposer, on fait écouler le liquide aqueux et on lave l'éther avec 2 centimètres cubes d'eau. On verse alors la solution éthérée dans un ballon taré. On répète l'extraction du liquide aqueux avec 50 centimètres cubes d'éther qu'on ajoute à la solution que renferme le ballon taré.

On évapore l'éther au bain-marie (1), on sèche pendant une demi-heure à l'étuve à eau et on pèse après refroidissement.

Cette méthode est applicable à tous les composés renfermant des alcaloïdes solubles dans l'éther et non volatils; elle n'est, pour différents motifs, pas propre à la détermination de la valeur, pour le grand commerce, des écorces de quina.

Je me propose de faire une communication ultérieure sur les nombreuses méthodes proposées depuis 1885 et sur quelques problèmes que suscite la nouvelle méthode que j'ai inventée.

(1) Pour éviter les sursauts qui se produisent lors de la distillation de l'éther saturé d'eau, il est bon de tarer un ballon renfermant un petit morceau de pierre ponce.

VARIA

Théorie nouvelle de la dispersion

Par **M. G. Quesneville**

Docteur ès sciences, Professeur agrégé à l'Ecole supérieure de Pharmacie,
Directeur du *Moniteur Scientifique*.

[1 volume in-8° de 72 pages : Prix 2 francs 50. — Librairie A. Hermann, 6 et 12 rue de la Sorbonne].

Nous reproduisons l'introduction qui mettra le lecteur au courant du sujet traité et des résultats auxquels l'auteur est arrivé.

Introduction

> C'est pour avoir obéi à un sentiment d'asservissement que la science est restée rigoureusement stationnaire pendant les quinze premiers siècles de notre ère. Aristote avait dit : cela suffisait.
>
> P. de Heen.

La dispersion est la décomposition de la lumière blanche en ses éléments les couleurs simples du spectre.

On l'obtient très facilement quand cette lumière passe d'un milieu plus réfringent dans un milieu moins réfringent ; on n'a jamais pu l'observer quand la lumière se propage dans un seul milieu. Dans le vide, qu'il s'agisse de l'observation de l'étoile Algol ou des éclipses des satellites de Jupiter on doit conclure que malgré ces espaces immenses traversés, les lumières simples ne se sont pas séparées comme elles l'auraient fait si elles s'étaient propagées à la manière de mobiles avec des vitesses différentes. Dans l'air, malgré le chemin considérable parcouru par la lumière blanche dans les expériences de la roue dentée, Fizeau et M. Cornu n'ont pas signalé la décomposition de la lumière blanche. En vain MM. Forbes et Young ont-ils cru, à une époque plus rapprochée (1882), pouvoir conclure à cette décomposition ; comme le fait justement remarquer M. Mascart (1) leurs expériences ne donnent aucune certitude et « ne paraissent pas de nature à entraîner la conviction ». En résumé deux méthodes expérimentales se rattachent à l'étude de la dispersion de la lumière blanche.

A ces deux méthodes expérimentales on pourrait croire que correspondraient actuellement deux méthodes analytiques suivies dans la théorie mathématique de la dispersion. Or il n'en existe plus qu'une dont la théorie de Cauchy qui date de 1835 est le type. Elle se rattache à la seconde méthode expérimentale, celle dans laquelle on a été impuissant à démontrer l'inégalité des vitesses de propagation des lumières simples quand elles se propagent dans un seul milieu. De sorte que si l'on arrivait à conclure à l'égalité des vitesses dans les milieux pondérables comme dans le vide, il en résulterait qu'il n'existerait plus aucune théorie de la dispersion, puisque toutes aujourd'hui sont basées sur l'hypothèse de l'inégalité des vitesses de propagation des lumières simples dans un même milieu.

Il convient de signaler cependant que Lorentz avait essayé de s'affranchir de cette idée en montrant qu'il suffisait d'admettre une variation de la densité de l'éther de la surface à une certaine profondeur des corps pour expliquer la réfraction sans admettre l'inégalité de propagation des vitesses des lumières simples.

Cette hypothèse regardée comme un article de foi depuis Newton jusqu'à l'heure actuelle, est malgré cet essai de Lorentz une vieille idée qui a survécu à la théorie de l'émission.

On peut dire qu'il n'y avait pas de théorie de l'émission sans l'hypothèse de l'inégalité des vitesses de propagation des lumières simples. La dispersion en était la conséquence immédiate.

Dans la théorie des ondulations nous voulons montrer que si la dispersion dans un seul milieu ne peut s'expliquer que par l'inégalité de propagation des lumières simples, il n'en est plus de même de celle qui accompagne la réfraction. Elle dépendra d'un tout autre phénomène.

(1) *Traité d'Optique*, t. III, p. 74.

En effet nous montrerons que si l'on admet l'égalité des vitesses dans le vide, on doit admettre cette égalité dans les milieux pondérables, que seule l'inégalité de propagation dans le vide entraînerait l'inégalité dans les milieux, si l'on veut regarder l'éther comme transmettant intégralement dans un même milieu les durées et les nombres des oscillations qui caractérisent les lumières.

Quant à l'absence de dispersion dans le vide, nous verrons qu'elle ne prouve nullement l'égalité des vitesses de propagation, mais l'impossibilité de constater leur inégalité. Elle sera par par contre une preuve que c'est par ondes que le mouvement se propage et non à la manière d'un mobile. Par conséquent une théorie rationnelle de la dispersion par réfraction, devait admettre dans le cas général l'inégalité des vitesses de propagation aussi bien dans le vide que dans les milieux pondérables, puisque les auteurs n'ont cessé de songer à prouver cette inégalité dans le vide. Or la formule actuelle des indices conduisait à l'absence de dispersion par réfraction dans ces conditions quand la lumière passe du vide dans un milieu réfringent. Il y aurait une réfraction mais plus de dispersion. C'est cette simple observation qui nous permettait de conclure de suite à l'inexactitude de la formule des indices telle qu'on l'a déduite du théorème de Fermat.

Montrons d'abord que l'égalité des vitesses dans le vide entraîne l'égalité dans les milieux pondérables.

Qui est-ce qui caractérise soit le son soit la lumière quand on admet que la propagation se fait par ondes ? C'est non seulement la *durée d'une oscillation* que l'on désigne par T, mais encore le nombre N de ces oscillations en une seconde.

Un son, une lumière sont donc caractérisés par ces deux constantes (N, T). Supposons le son le plus grave réduit à $N = 1$, il est bien clair que le son *ne sera formé* qu'au bout d'une oscillation complète dont T est la durée. Or si dans le même temps se produit un son aigu, faisant 10 000 oscillations en 1 seconde de durée T′, le rapport $\frac{N'}{N}$ étant égal à 10 000, ce qui permet de caractériser le son aigu par rapport au son grave, on voit que le premier ne *sera formé* qu'au bout du temps N′T′ le second ne l'étant qu'au bout du temps T. Il en est de même de tous les états vibratoires.

Le lapsus des théories mathématiques actuelles de la lumière est d'avoir perdu de vue ces considérations que l'on a toujours présentes à l'esprit quand il s'agit des ondes sonores.

Ainsi ayant :

$$\varepsilon = \delta \sin 2\varpi \frac{t}{T}, \tag{1}$$

à l'origine des ondulations, les auteurs ont cru que quand on avait écrit à une certaine distance en tenant compte de la vitesse de propagation.

$$\varepsilon = \delta \sin 2\varpi \left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda}\right). \tag{2}$$

on avait exprimé que la *lumière*, sa force vive produite en un point s'était transmise à une certaine distance x de l'origine des ondes. Il n'en est rien, puisque la *lumière* n'aura été *constituée* à cette distance que quand Nδ vibrations auront été exécutées *dans un temps NT*. On verra les conséquences importantes que nous déduirons de cela pour les constructions d'Huyghens. Nous pouvons de suite en conclure l'égalité de propagation des ondes dans les milieux pondérables si l'on admet cette égalité dans le vide.

Soit M l'origine des ondes, et supposons la *lumière* de longueur d'onde la plus grande constituée par deux ondes. On aura dans le vide et le milieu pondérable la figure suivante pour deux rayons, si l'on admet l'égalité des vitesses de propagation des lumières simples dans les deux milieux.

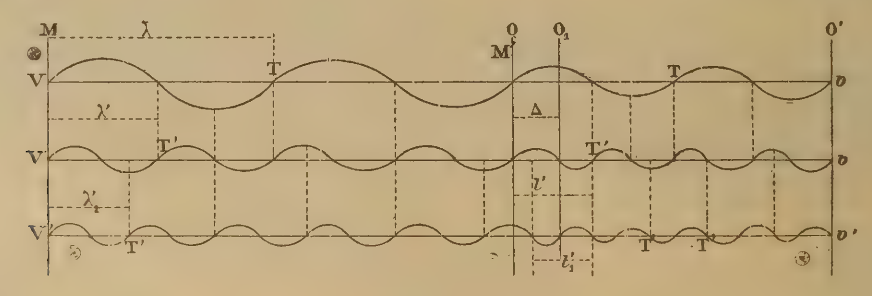


Fig. 1.

Si V est la vitesse dans le vide, λ la longueur d'onde du premier rayon, λ' celle du second rayon, v la vitesse des deux rayons dans le milieu pondérable, MO un intervalle parcouru en 1 seconde, on voit que pour un observateur en O, il aura passé *dans le même temps* 2 ondes l pour le premier rayon et 4 ondes l' pour le second, ayant :

$$\lambda = VT, \qquad \lambda' = VT',$$

et l'observateur jugera ainsi que le rapport du nombre de vibrations perçues en 1 seconde soit $\frac{N'}{N}$ est égal à 2.

Que l'observateur soit en O′ et l'intervalle OO′ encore parcouru en 1 seconde. Si l'on suppose les vitesses de propagation les mêmes on aura :

$$l = vT, \qquad l' = vT',$$

puisque dans la théorie actuelle on admet que T, T′ restent invariables en traversant les différents milieux. Il en résultera par conséquent que 2 ondes l auront passé en O′ quand 4 ondes l' auront passé dans le même temps. Donc on aura encore $\frac{N'}{N} = 2$. Et les lumières perçues seront les mêmes. On aura le tableau suivant :

	Vide	Milieu pondérable
1re lumière.	$V, \lambda, (N, T)$	$v, l, (N, T)$
2e lumière.	$V, \lambda', (N', T')$	$v, l', (N', T')$

Ainsi en admettant comme les auteurs que rien de particulier ne se soit passé à la surface de séparation des deux milieux on ne pouvait retrouver les mêmes lumières, le même rapport $\frac{N'}{N}$ en O′ qu'à la condition de supposer que les vitesses de propagation fussent restées les mêmes.

Cela posé supposons que la vitesse de la seconde lumière soit comme on l'admet actuellement v', on aurait pour la longueur d'onde :

$$l'_1 = v'T',$$

par suite l'intervalle OO′ serait égal à $N'_1 l'_1$ et ce rayon serait caractérisé par les constantes :

$$l'_1, \qquad (N'_1, T').$$

Remarquons que l'_1 est une longueur d'onde *déterminée par l'expérience* et *sur laquelle il n'y a pas à revenir*.

La conséquence de cette observation nous conduira à notre théorie nouvelle de la dispersion.

En admettant pour le second rayon les constantes

$$l', \qquad (N', T'),$$

la lumière (N′, T′) reste exactement ce qu'elle était dans le vide, ce qui est conforme aux hypothèses actuelles, mais l' a une valeur différente de celle que fournit l'observation. En admettant

$$l'_1, \qquad (N'_1, T'),$$

l'_1 est conforme à l'expérience, mais (N'_1, T') prouve que telles étaient les constantes du vide et non (N′, T′) comme on l'avait admis, par suite que à l'origine des ondes émises dans le vide V, λ' correspondant à N′, T′ étaient devenus V', λ'_1. Remarquons que dans les espaces célestes toutes les lumières que l'on peut imaginer sont engendrées d'une source lumineuse, par conséquent ou les vitesses de propagation sont les mêmes dans le vide et alors les lumières qui se propagent sont exactement celles qui ont été émises, ou les vitesses sont inégales V, V′ et alors une lumière λ', N′, T′, se transforme immédiatement en une lumière λ'_1, N'_1, T'.

Ce dernier phénomène pouvait être prévu d'après les recherches de Doppler. Admettre en effet qu'une onde prenne un retard ou une avance sur une autre onde, c'est exactement comme si l'on admettait qu'un observateur serait resté immobile par rapport à la première et se serait déplacé par rapport à la seconde.

Donc par ce seul fait que les constantes d'une lumière émise N′, T′ étaient devenues N'_1, T′ dans un milieu pondérable nous avions conclu : 1° qu'elles avaient cette valeur dans le vide ; 2° que la vitesse et la longueur d'onde du vide étaient V', λ'_1 et non V, λ'.

Donc l'hypothèse que les vitesses se propagent également vite dans le vide et inégalement vite dans le second milieu était *inadmissible* et incompatible avec la théorie des ondulations.

Nous allons aller plus loin et montrer que la théorie des ondulations ne permettait pas d'OBSERVER des vitesses de propagations inégales.

Une des raisons qui ont pu faire croire à la possibilité d'observer la dispersion en s'adressan à des espaces immenses parcourus par la lumière est que le mouvement vibratoire est régi par la formule (2) dans laquelle x est la distance de l'observateur à l'origine du mouvement.

On n'a pas réfléchi que, dans cette formule, x ne devait être considéré que comme une fraction de λ. En effet, le temps que met une onde à se propager doit être évalué en des multiples de T et fraction α de T. L'espace x parcouru dans le temps $t = MT + \alpha T$ avec une vitesse V est

$$x = V(MT + \alpha T) = MVT + V\alpha T = M\lambda + \Delta,$$

Δ étant l'espace parcouru dans le temps αT. En substituant cette valeur dans la relation (2), il vient

$$\varepsilon = \delta \sin 2\varpi \left(\frac{t}{T} - M - \frac{\Delta}{\lambda}\right) = \delta \sin 2\varpi \left(\frac{t}{T} - \frac{\Delta}{\lambda}\right).$$

Donc pour un observateur placé en O_1, à une distance x de l'origine M des ondes, les choses se passent dans la théorie des ondulations comme si l'origine du mouvement avait été transporté de M en M' et que l'observateur fût à une distance Δ du nouveau centre, *inférieure à une longueur d'onde.*

Le bénéfice des espaces immenses parcourus est donc *illusoire*, pour juger de l'inégalité des vitesses de propagation.

Si l'on avait réussi à faire la preuve expérimentale de la dispersion dans le vide, on aurait eu la meilleure démonstration de l'exactitude de la théorie de l'émission. L'insuccès constaté jusqu'ici nous prouve au contraire le bien fondé de la théorie des ondulations, et par suite laisse indéterminé le problème de la dispersion, soit dans le vide, soit dans les milieux pondérables par la simple inégalité des vitesses de propagation des lumières simples.

Mais ce qui résulte d'une façon indubitable de notre analyse, c'est que l'égalité ou l'inégalité des vitesses dans le vide entraîne l'égalité ou l'inégalité dans les milieux pondérables. Donc les indices ne pouvaient pas plus être donnés d'après le théorème de Fermat par le rapport $\frac{V}{v_\lambda}$ que par $\frac{V_\lambda}{v_\lambda}$. Remarquons que si les expériences avaient abouti et que l'on eût démontré la dispersion dans le vide, le théorème de Fermat aurait toujours donné $n = \frac{V}{v_\lambda}$ et comme l'on admet que l'on a actuellement $n = \frac{V}{v_\lambda}$ et que l'on explique ainsi la dispersion par réfraction, la réussite des expériences contribuerait précisément à prouver le contraire de ce que l'on veut obtenir, c'est-à-dire l'explication de la dispersion dans la réfraction par l'inégalité des vitesses de propagation dans un seul milieu. Comme il y aurait bien des chances, et nous le prouverons, pour que

$$\frac{V_\lambda}{v_\lambda} = \frac{V_{\lambda'}}{v_{\lambda'}} = \frac{V_{\lambda''}}{v_{\lambda''}} = \ldots,$$

il en résulterait que l'on aurait de la dispersion dans un seul milieu, et une seule réfraction mais pas de dispersion quand la lumière blanche traverse deux milieux. Ce qui est précisément le contraire des observations.

En réalité nous verrons dans notre théorie que les indices ne peuvent être exprimés qu'en fonction des longueurs d'onde dans les deux milieux, mais non pas à la manière dont les auteurs y étaient arrivés de leur côté :

$$n = \frac{\lambda}{l}, \qquad n' = \frac{\lambda'}{l'}, \qquad n'' = \frac{\lambda''}{l''}.$$

Sachant que l'on a simultanément $\begin{cases} \lambda = VT, & \lambda' = VT', & \lambda'' = VT'' \\ l = v(T \pm \theta), & l' = v(T' \pm \theta), & l'' = v(T'' \pm \theta) \end{cases}$

si l'on admet l'égalité des vitesses de propagation dans le vide et par suite dans les milieux pondérables ; au contraire

$$\begin{cases} \lambda = VT, & \lambda'_1 = V_1 T' \\ l = v(T \pm \theta), & l'_1 = v_1(T' \pm \theta), \end{cases}$$

si l'on admet l'inégalité des vitesses dans le vide et les milieux pondérables. On voit donc que si l'on avait grâce à l'existence d'une dispersion dans le vide

$$\frac{V}{v} = \frac{V_1}{v_1} = \frac{V_2}{v_2} = \ldots.$$

on aurait toujours

(F) $$n = \frac{V}{v}\frac{T}{T \pm \theta}, \qquad n' = \frac{\lambda'}{l'} = \frac{\lambda'_1}{l'_1} = \frac{V}{v}\frac{T'}{T' \pm \theta} \ldots.$$

et que les rapports $\frac{1}{1 \pm \frac{\theta}{T}}$, $\frac{1}{1 \pm \frac{\theta}{T'}}$, ... donneraient encore une dispersion quand on passerait d'un milieu dans un autre milieu. On ne pourrait vouloir soutenir que l'on ait $v\left(1 \pm \frac{\theta}{T}\right) = v_1$, $v\left(1 \pm \frac{\theta}{T'}\right) = v'_1$, ... v_1, v'_1 étant les vitesses des formules données jusqu'ici, puisque nous avons montré que l'inégalité des vitesses dans le milieu pondérable entraînerait l'inégalité dans le vide, par suite que l'on aurait en même temps V_1, V'_1, ... dans la formule des indices.

Ainsi alors que la théorie et les formules actuelles des indices ne permettaient plus de prévoir de dispersion par réfraction si l'on prouvait la dispersion par inégalité des vitesses dans le vide ; nos formules et notre théorie en admettant que la dispersion par réfraction soit due à une variation des valeurs de T, T',..... dans la zône d'attraction de Newton, nous montrent qu'il pourrait y avoir en même temps une autre dispersion par inégalité des vitesses dans un seul milieu.

Nous laisserons de côté la dispersion possible dans le vide et nous admettrons comme les auteurs qu'elle n'a pas lieu.

D'après ce que nous venons de voir, il ne reste plus que l'hypothèse de l'égalité des vitesses dans les milieux pondérables comme dans le vide.

Ayant les relations des vitesses égales

$$l = vT, \qquad l' = vT', \qquad l'' = vT'',$$

nous arrivons à cette conclusion forcée que si les longueurs d'onde ainsi calculées ne sont pas celles de l'expérience, c'est que les valeurs de T, T', T'' ont subi une modification passagère quand on passe du vide dans des milieux réfringents. L'*invariabilité* de ces valeurs *admise sans preuve aucune* dans toutes les théories actuelles de la lumière, était donc incompatible, elle aussi, avec la théorie des ondulations. Et en effet, comment admettre que dans la zône d'attraction admise par Newton, l'éther du vide vibrerait exactement pour la même unité de déplacement comme l'éther loin de cette zône ? Qu'ayant à la suite d'un choc dans le vide (N, T), ces deux valeurs resteraient invariables dans la zône d'attraction. C'est cependant ce que dans les théories mathématiques de la lumière on avait admis jusqu'ici. Comme nous venons de montrer que la vitesse est la même pour toutes les lumières simples, et que l'expérience donne l_1, l'_1, l''_1 au lieu de l, l', l'' il en résulte donc que l'on aura dans la zône de Newton

$$l_1 = v(T \pm \theta), \qquad l'_1 = v(T' \pm \theta), \qquad l''_1 = v(T'' \pm \theta),$$

et que les constantes d'un rayon engendré par une lumière du vide dans un milieu pondérable sera à l'entrée

$$v, \quad l'_1, \quad N' \mp \nu', \quad T' \pm \theta,$$

étant donné que l'on avait dans le vide

$$V, \quad \lambda', \quad N', \quad T',$$

et que $$\frac{\lambda'}{l'_1} = n'.$$

On voit que $(N' \mp \nu', T' \pm \theta)$ répondait sensiblement à la lumière (N', T') du vide tandis que (N'_1, T') auxquels conduisait l'inégalité des vitesses s'en écartait considérablement.

Comme les théories mathématiques de la dispersion, depuis Cauchy, étaient uniquement basées sur l'hypothèse de l'inégalité des vitesses de propagation des lumières simples, nous devions donc conclure qu'il n'y avait plus de théorie de la dispersion et qu'il fallait revenir à l'ancienne méthode de Newton en l'appliquant aux ondulations. On se trouve en même temps dans la

vérité expérimentale qui permet d'observer facilement la dispersion de la lumière blanche Comme le faisait Newton, nous avons supposé que la lumière passait d'un milieu dans un autre, au lieu de nous cantonner comme Cauchy dans un seul milieu. Si le premier était le vide, on avait, à chaque instant, comme les auteurs l'admettent entre le déplacement d'une molécule lumineuse et la durée d'une oscillation T

$$(1) \qquad \varepsilon = \delta \sin 2\varpi \frac{t}{T},$$

d'où l'on déduisait comme on sait, ayant $\frac{d^2\varepsilon}{dt^2} = F\varepsilon$

$$(3) \qquad F = -\frac{4\varpi^2}{T^2},$$

F étant la force élastique correspondant à l'unité de déplacement pour une couleur engendrée (N, T). Cette force, ainsi que la formule le montre, varie avec les diverses lumières. Mais pour une même lumière, les auteurs avaient admis qu'elle était invariable quand on passait du vide dans un milieu pondérable. *A priori* c'était difficile à comprendre, car, comment admettre qu'une molécule d'éther déplacée d'une certaine longueur dans le vide de sa position d'équilibre, n'aura pas engendré une force de réaction différente pour la même longueur de déplacement, quand il s'agira de l'éther qui vibre dans la zône d'attraction de Newton?

Or, la théorie que nous venons de développer, nous prouve précisément que T devient $(T \pm \theta)$ pendant un temps très court quand on passe du vide dans un milieu pondérable. Elle fait donc disparaître cette conséquence que l'esprit se refusait à admettre, de l'invariabilité de F pour une même lumière quand on changeait de milieu. Ayant (3) dans le vide nous aurons donc dans l'éther de la zône

$$(3^{bis}) \qquad \Phi = -\frac{4\varpi^2}{(T \pm \theta)^2},$$

bien entendu, et nous le montrerons, $\frac{\theta}{T}$ sera extrêmement petit sauf dans les corps fluorescents.

De plus F et T resteront invariables quand le rayon incident sera normal à la surface de séparation des deux milieux. Dans ce cas en effet la composante de l'attraction dans le plan de vibration est nulle. Il n'en serait plus de même dans la polarisation rotatoire.

Enfin pour un rayon oblique, après un certain chemin parcouru, l'attraction devient insensible, et Φ, $T\left(1 \pm \frac{\theta}{T}\right)$ reprennent leurs valeurs F, T alors que la vitesse acquise v et la longueur d'onde l_1 resteront les mêmes. Il est facile de le montrer.

Un des points qui n'ont pas peu contribué à embrouiller la question de la dispersion a été l'habitude prise d'exprimer les vitesses en fonction d'autant de temps différents T, T', T'', ... qu'il y avait de lumières. Si comme en mécanique nous adoptons une seule et même variable T nous dirons qu'ayant dans la zône d'attraction

$$l_1 = vT\left(1 \mp \frac{\theta}{T}\right), \qquad l'_1 = vT'\left(1 \mp \frac{\theta}{T'}\right), \qquad l''_1 = vT''\left(1 \mp \frac{\theta}{T''}\right);$$

à l'époque uniforme T, les longueurs respectives égales

$$\frac{l_1}{1 \mp \frac{\theta}{T}}, \qquad \frac{l'_1}{1 \mp \frac{\theta}{T'}}\frac{T}{T'}, \qquad \frac{l''_1}{1 \mp \frac{\theta}{T'}}\frac{T}{T''},$$

auront été parcourues par les diverses lumières simples *avec la même vitesse v*

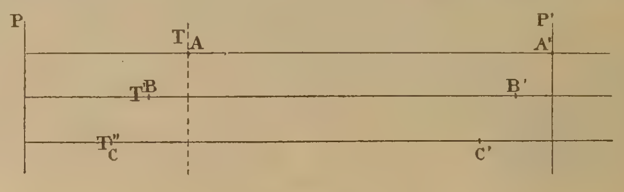


Fig. 2.

Donc les choses se passent au sortir de la zône comme si l'origine des vibrations des différentes lumières étaient en A, B, C, ... Par conséquent si les ondes se propagent avec *la même*

vitesse elles arriveront *en même temps* $t = MT$ en A', B', C'. . . . Ainsi arrivant en P' à des intervalles de temps différents, ceci ne sera nullement la preuve que les ondes se seront propagées avec des vitesses différentes, mais qu'elles auront conservé intact l'intervalle de temps qu'elles ont brusquement acquis dans la zône d'attraction. Un exemple bien connu est celui des anneaux colorés de réflexion dans lequel la vitesse des lumières simples restant la même, les rayons éprouvent cependant des retards différents $\frac{\lambda}{2}$, $\frac{\lambda'}{2}$, $\frac{\lambda''}{2}$; on aurait commis une erreur si l'on avait conclu que ces retards tenaient à ce que les vitesses étaient devenues différentes.

Le temps mis par la première onde pour venir de A en A' sera

$$t = MT,$$

avec une vitesse v l'espace parcouru sera

$$M \frac{l_1}{1 \mp \frac{\theta}{T}} = vt = vMT,$$

d'où

$$\text{(H)} \qquad l_1 = v\left(1 \mp \frac{\theta}{T}\right) T.$$

On voit donc que l'on retrouve exactement la même valeur pour la longueur d'onde à la sortie que dans la zône d'attraction avec cette différence que dans la zône d'attraction on avait la formule habituelle

$$l_1 = vT_1,$$

qui est la formule consacrée qui lie la longueur d'onde à la vitesse et à la durée d'une oscillation.

Jamais jusqu'ici aucun physicien n'aurait pu croire que la longueur d'onde pouvait être liée à la vitesse et à la durée d'une oscillation par une autre formule. Nous démontrons pour la première fois par la formule fondamentale (H), que la longueur d'onde sera liée à la vitesse v, et à la durée T d'une oscillation en un point d'un milieu par une formule totalement différente de celle admise jusqu'ici.

Cela se produira toutes les fois que le rayon traversera de nouveaux milieux, où sous l'influence de zônes d'attraction, T prendra provisoirement une valeur $T\left(1 \mp \frac{\theta}{T}\right)$.

Telle est la théorie nouvelle de la dispersion que nous avons développée dans l'hypothèse où toutes les lumières simples se propagent avec la même vitesse dans les mêmes milieux pondérables. Cette théorie nous a conduit pour l'indice en fonction de la longueur d'onde dans un milieu non hémiédrique à la relation de Cauchy

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots\dots$$

Nous montrerons que Cauchy dans sa théorie étant arrivé à la relation

$$V^2 = A + \frac{B}{l^2} + \frac{C}{l^4} + \dots\dots$$

où V et l sont la vitesse et la longueur d'onde du milieu réfringent, n'avait pas le droit de substituer les indices aux vitesses, sa théorie ayant été établie pour *un seul milieu de densité uniforme*. Nous montrerons de plus qu'en faisant cette substitution on arrivait, non pas comme les auteurs le prétendaient à la formule précédente donnant l'indice en fonction de la longueur d'onde du vide sous une forme vérifiée par les expériences, mais bien à

$$n = A + \frac{B}{a\lambda^2 + b} + \frac{C}{(a\lambda^2 + b)^2} + \dots\dots$$

en contradiction avec les recherches de Beer.

De plus, alors que Cauchy a été impuissant avec sa théorie à assigner au terme constant A une valeur déterminée, nous trouvons avec notre théorie que ce terme est égal à $\frac{V}{v}$ c'est-à-dire au rapport des vitesses de la lumière *blanche* dans le vide et le milieu dont n est l'indice, pour une lumière quelconque (N, T, λ) du vide.

Le signe — devant $\frac{\theta}{T}$ nous donne la dispersion normale le signe + la dispersion anomale ; l'indice peut devenir plus petit que l'unité comme dans la réflexion métallique si $v\left(1 + \frac{\theta}{T}\right) > V$,

ce qui n'exige pas que $v > V$, comme les auteurs étaient, bien malgré eux, obligés de le conclure dans leur théorie, sans pouvoir l'expliquer.

En ce qui concerne la vitesse de propagation des ondes, nous faisons disparaître cette anomalie d'être obligé de considérer l'éther comme un milieu élastique n'ayant aucune des propriétés des milieux élastiques que nous connaissons, l'air, l'eau, les solides. Newton, puis Laplace ont montré que dans les milieux élastiques accessibles à l'expérimentation, la vitesse de propagation *des ondes* est donnée par la formule

$$v^2 = \frac{e}{d}, \tag{4}$$

d étant la densité, e l'élasticité. Il semble que cette formule vérifiée par tous les expérimentateurs aurait dû être un guide sûr. Elle nous conduit à l'égalité de propagation des vitesses des lumières simples, soit dans le vide soit dans un milieu pondérable. Elle convient donc à l'éther puisque nous avons prouvé cette égalité.

Elle nous permettra de conclure que ni Cauchy dans sa théorie de la dispersion, ni Fresnel dans la dispersion rotatoire, n'ont été dans la vérité. Cauchy arrive à la relation (Verdet, *L. d'Op.*, t. II, p. 25).

$$V^2 = df\left[\lambda^2, \varphi(r)\right].$$

Cette relation est-elle vraiment en contradiction avec celle de Newton ? Il ne semble pas qu'il y ait doute si l'on se reporte à l'esprit même qui a dirigé Cauchy et tous les auteurs qui l'ont suivi dans leurs démonstrations. Dans la formule de Newton la vitesse est indépendante de la longueur d'onde, elle en est essentiellement fonction dans celle de Cauchy. Seulement on oublie un fait fondamental sur lequel nous venons d'insister et qui est l'origine de l'idée fausse qui s'est ancrée dans les esprits. Quant nous parlons de longueurs d'onde nous entendons celles que nous donne l'expérience et qui dans un milieu réfringent pour lequel nous avons des indices, répond au passage de la lumière du vide dans un milieu pondérable.

Dans le vide ou l'éther fictif de Cauchy les longueurs d'onde sont liées aux vitesses par la formule

$$l = VT\,;$$

dans les corps réfringents pour lesquels la lumière a nécessairement traversé *deux* milieux, on a au contraire la relation

$$l = V\left(1 \pm \frac{\theta}{T}\right)T. \tag{H}$$

Les propriétés générales de l'élasticité représentées par la formule

$$V^2 = -F\frac{l^2}{4\varpi^2} = F_1\frac{l^2}{2\varpi^2},$$

ayant comme on sait $F_1 = -\frac{F}{2}$ quand on construit l'ellipsoïde de polarisation, n'ont été établies que pour un seul milieu.

D'un autre côté pour comparer la vitesse telle qu'elle résulte de la formule de Newton à celle donnée en fonction de la longueur d'onde, il faut commencer par s'en rappeler la définition. Si la vitesse est uniforme, on la mesure par l'espace parcouru dans *l'unité* de temps. Il en est ainsi de la vitesse exprimée par la formule de Newton. Mais pour celle déduite de la théorie générale de l'élasticité, au lieu de prendre les espaces $l, l', l'', \ldots$ parcourus dans les temps $T, T', T'', \ldots$ il faut considérer ceux parcourus dans l'unité de temps, savoir $\frac{l}{T}, \frac{l'}{T'}, \ldots$ et alors seulement on pourra comparer la vitesse $\frac{V}{T}$ à celle de Newton v.

Dans un milieu élastique l'expression $\frac{F_1}{2\varpi^2}\left(\frac{l}{T}\right)^2$ peut parfaitement être constante et par suite égale à la relation de Newton $v^2 = \frac{e}{d}$, savoir

$$\frac{F_1}{2\varpi^2}\left(\frac{l}{T}\right)^2 = \frac{e}{d},$$

F_1, l, T étant variables avec les lumières. *La théorie générale de l'élasticité n'a donc nullement prouvé l'égalité* ou *l'inégalité* des vitesses de propagation des lumières simples. Et les auteurs qui le croient et l'enseignent en invoquant les formules générales précédentes ont simplement montré qu'ils ne s'étaient jamais douté que la valeur de l de l'éther fictif n'avait nullement la

même expression que celle de la formule (II), où $\frac{l}{T}$ est *nécessairement variable* avec les diverses lumières à cause du coefficient $\left(1 \pm \frac{\theta}{T}\right)$.

Les longueurs d'onde du milieu unique, l'éther fictif de Cauchy, ne peuvent donc être un seul instant l'image des longueurs d'onde des expériences puisque celles-ci sont essentiellement fonctions de celles du vide comme la figure 1 nous le montrait. Et c'est une idée erronée d'avoir substitué les unes aux autres, même en pensée. Si dans la formule de Cauchy nous remplaçons l par VT, l' par V'T' nous avons

$$V^2 = A + \frac{B}{V^2}\frac{1}{T^2} + \frac{C}{V^4}\frac{1}{T^4} + \dots\dots$$

$$V'^2 = A + \frac{B}{V'^2}\frac{1}{T'^2} + \frac{C}{V'^4}\frac{1}{T'^4} + \dots\dots$$

Or la méthode des approximations successives consiste, ainsi qu'on le sait, à considérer dans le second membre V, V' comme constants, on aura donc

$$V^2 = A + \frac{B_1}{T^2} + \frac{C_1}{T^4} + \dots\dots$$

$$V'^2 = A + \frac{B'_1}{T'^2} + \frac{C'_1}{T'^4} + \dots\dots$$

B_1, B'_1, d'un côté C_1, C'_1, de l'autre sont-ils égaux, ou différents ? Nous n'avons aucun moyen de le contrôler puisqu'il nous est interdit de substituer les indices aux vitesses dans ces formules, et que la dispersion dans le vide ne pourra jamais être observée directement dans la théorie des ondulations comme nous l'avons indiqué.

Mais, dans le vide, on admettait sans conteste que l'on eût $V = V' = V''$, ... il en résulte donc que toute l'analyse de Cauchy se ramenait à cette formule

$$V^2 = A + \frac{B}{T^2} + \frac{C}{T^4} + \dots\dots$$

donnant la vitesse en *fonction du temps*.

Savoir $$V = \varphi(T).$$

Il ne semble pas que Cauchy se soit aperçu de ce résultat, d'après lequel dans le vide, avec des *vitesses de propagation égales*, l'expression de la vitesse était *nécessairement* différente quand on changeait l'unité de temps avec les diverses lumières.

On voit donc le lapsus commis par Cauchy, lorsqu'il spécifie que dans le vide la vitesse à laquelle sa formule conduit doit être indépendante de la longueur d'onde, ce qui revenait à nier après l'avoir établie la relation entre la vitesse et le temps. Comme on ne peut savoir si dans l'éther fictif, B_1, C_1 sont égaux à B'_1, C'_1 ou inégaux, on voit donc qu'il est impossible de dire que la relation des vitesses en fonction du temps à laquelle Cauchy est arrivé était en contradiction avec la formule de Newton ; il faut supposer au contraire que dans le milieu pondérable de Cauchy comme dans le vide on avait $B_1 = B'_1$, $C_1 = C'_1$, ce qui entraînait l'égalité des vitesses de propagation. C'est uniquement en effet en admettant l'exactitude de la formule de Newton que Young puis Fresnel ont établi les lois de la réflexion et de la réfraction de la lumière polarisée. Le 4ᵉ des principes fondamentaux admis par Fresnel dans son mémoire de 1823 est que les vitesses de la propagation dans les différents milieux sont en raison INVERSE des racines carrées des densités de l'éther dans ces milieux. Or Cauchy arrive à la raison DIRECTE. Comme l'expérience a vérifié les formules de Fresnel, la conséquence forcée est que la théorie de Cauchy conduisait à une relation intéressante entre la vitesse et le temps, mais *dont on ne pouvait rien tirer*, pour l'étude de la dispersion *par réfraction*.

Il nous reste pour terminer à expliquer la contradiction apparente sur laquelle les auteurs ont prudemment fait le silence entre les vitesses de Cauchy et de Newton. Dans le premier cas, V^2 est *proportionnel* à la densité de l'éther et dans le second V^2 est *inversement proportionnel* à celle-ci.

Les auteurs concluaient d'après la formule de Cauchy que la densité de l'éther était plus petite dans les milieux pondérables que dans le vide, alors qu'elle est plus grande d'après la formule de Newton.

La contradiction est apparente comme nous allons le montrer. De même que nous n'avons pu comparer que $\frac{V}{T}$ de Cauchy à v de Newton, c'est-à-dire deux vitesses exprimées dans l'unité

de temps, de même lorsqu'il s'agira de la vitesse en fonction de la densité, seule l'expression $\frac{V^2}{d}$ sera comparable au v^2 de Newton. Ayant, sachant que $F = -\frac{e}{a}$ comme nous le verrons plus bas,

$$V^2 = df\left[l^2, \varphi(r)\right] = -\frac{F}{4\varpi^2} l^2 = e\frac{l^2}{4\varpi^2 a},$$

Si l'on prend comme milieu élastique l'éther du vide pour lequel on a sans conteste $V^2 =$ const, savoir pour les différentes lumières $\frac{l^2}{a} = \frac{l'^2}{a'} = \ldots$, il viendra

$$V^2 = ke = k.\, v^2.\, d,$$

donc

$$\frac{V^2}{d} = kv^2.$$

Ainsi l'on ne pouvait comparer le V^2 de Cauchy au v^2 de Newton qu'à la condition d'avoir préalablement posé $\frac{V^2}{d} = V'^2$. Et dans ces conditions comme on voit V'^2 est en raison inverse de la densité, ainsi que l'indiquait la formule de Newton.

Nous avons donc montré que dans l'éther fictif de Cauchy, il n'y avait aucune contradiction entre la formule des vitesses telle qu'elle résulte de la théorie générale de l'élasticité et celle de Newton.

Mais comment admettre que les auteurs qui ont fait usage de la formule de Newton comme Fresnel et Young, formule applicable aux ondes sonores, pour lesquelles la vitesse de propagation est indépendante de la hauteur du son, aient admis l'inégalité des vitesses des lumières simples?

Il faut conclure que confondant la force élastique F_1 avec l'élasticité e, ils ont cru que la formule de Newton devait s'écrire

$$v^2 = \frac{F_1}{d}$$

sachant que $F_1 = \frac{2\varpi^2}{T^2}$. Or tout état oscillatoire représenté par la relation (1) qui correspond à $\frac{d^2\varepsilon}{dt^2} = F\varepsilon = Fa.\, \frac{\varepsilon}{a}$ est un mouvement pendulaire quand on suppose ε assez petit pour coïncider avec un arc décrit avec un rayon égal à a et alors $\frac{\varepsilon}{a}$ est assez petit pour pouvoir être considéré comme substitué à $\sin\frac{\varepsilon}{a}$ ce qui permet de retrouver le mouvement pendulaire $Fa = e$; de sorte que les divers états vibratoires

$$\varepsilon = \delta \sin 2\varpi\frac{t}{T}, \qquad \varepsilon = \delta' \sin 2\varpi\frac{t}{T'}, \quad \ldots\ldots$$

correspondant aux différentes valeurs T, T', ... des lumières simples peuvent être regardés comme représentés par des oscillations de pendules de longueur $a, a', a'', \ldots$ sous l'influence d'une même force e. Comme on a dans le cas de mouvement pendulaire

$$T = 2\varpi\sqrt{\frac{a}{e}}, \qquad T' = 2\varpi\sqrt{\frac{a'}{e}}, \qquad T'' = 2\varpi\sqrt{\frac{a''}{e}}$$

et d'un autre coté que

$$T = \varpi\sqrt{\frac{2}{F_1}}, \qquad T' = \varpi\sqrt{\frac{2}{F'_1}}, \qquad T'' = \varpi\sqrt{\frac{2}{F''_1}}$$

il en résulte les relations

$$F = -\frac{e}{a}, \qquad F' = -\frac{e}{a'}, \qquad F'' = -\frac{e}{a''}.$$

On voit donc que les différents mouvements oscillatoires T, T', T'', ... pouvaient se produire sous l'influence d'une force constante, qui est précisément l'élasticité, et qu'à ces mouvements devaient correspondre des forces élastiques F_1, F'_1, F''_1, ... sans qu'on fût autorisé à confondre ces forces avec l'élasticité.

Et par suite du moment que l'on admettait comme Fresnel et Young la formule de Newton. on devait nécessairement conclure à l'égalité des vitesses de propagation des lumières simples,

Et en effet les forces F_1, F'_1, F''_1, . . . sont essentiellement fonctions, et de l'élasticité e et *du choc initial* qui déplace une molécule de sa position primitive. L'élasticité ne dépend que de l'attraction ou de la répulsion moléculaire.

Dès que le déplacement *le plus petit* se produit, le mouvement se transmet, l'onde se propage, indépendamment des élongations maxima δ, δ', δ'', . . . que trace la molécule dans les temps, $\frac{T}{4}$, $\frac{T'}{4}$, $\frac{T''}{4}$, etc...

C'est ce que Newton et Laplace ont parfaitement indiqué dans leur formule, indépendante de la longueur d'onde, comme on a pu le vérifier pour les ondes sonores.

La vitesse dans les milieux pondérables étant plus petite que dans le vide, Cauchy déduisait de sa formule que la densité de l'éther emprisonné dans les corps était plus petite que dans le vide. Nous déduisons exactement le contraire avec la formule de Newton à l'exemple de Fresnel du reste.

Or si les molécules d'éther se repoussent, elles sont attirées comme les auteurs l'admettent par les molécules pondérables, il en résulte donc que dans un même volume contenant une molécule pondérable, il y aura plus de molécules d'éther que dans le même volume dans le vide. La densité de l'éther dans les corps est donc plus grande que dans le vide comme l'indiquait la formule de Newton, et comme l'attraction admise entre les molécules pondérables et les molécules d'éther devait le faire conclure.

Fresnel pour expliquer le pouvoir rotatoire d'un liquide, admet que ses deux rayons circulaires, gauche et droit, se propagent avec des vitesses inégales.

Ceci permet d'expliquer la rotation du plan primitif de polarisation, mais non la dispersion rotatoire si comme nous l'avons prouvé les lumières simples de même sens se propagent avec la même vitesse.

Suffira-t-il dans la nouvelle théorie que nous donnerons d'imiter ce que nous avons fait pour la dispersion ordinaire, de remplacer T par τ dans les formules des rayons circulaires gauche et droit à l'entrée?

Nous verrons que la modification doit être plus profonde. En invoquant comme l'avait fait Fresnel un pur artifice de calcul pour substituer analytiquement à l'entrée deux rayons circulaires de rotation inverse à un rayon polarisé rectilignement, on n'avait tenu aucun compte dans le nouveau milieu des propriétés les plus élémentaires de l'élasticité admis pour le rayon incident. Ce sujet s'écartant des considérations dans lesquelles nous sommes jusqu'ici entré, nous renvoyons à un autre mémoire cette nouvelle théorie de la dispersion rotatoire.

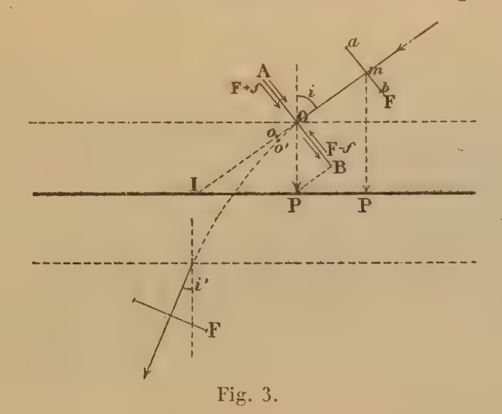


Fig. 3.

Ayant admis que la dispersion était uniquement dûe au passage de la lumière blanche d'un milieu d'une certaine force F dans un milieu (la zône d'attraction) d'une autre force Φ, nous avons été ainsi ramené à l'ancienne manière de faire de Newton. C'est-à-dire que quand le rayon lumineux arrive dans la *zône d'attraction de la matière pondérable* sur les molécules d'éther, cette attraction se fait sentir de la manière suivante. Dans la théorie de l'émission, cette attraction ne pouvait qu'accélérer la chute de la molécule d'éther. Ce résultat était en contradiction avec l'expérience. On ne peut donc admettre que la résultante *effective* de l'attraction de la matière pondérable avait la direction mP. Dans la théorie des ondulations les molécules d'éther vibrant dans un plan perpendiculaire à la direction du rayon incident, les composantes de l'attraction perpendiculaires à ce plan sont détruites par la résistance du milieu élastique et sont sans action sur le mouvement oscillatoire. Il n'en est plus de même pour les composantes de

l'attraction dans le plan de vibration. Et quand le mouvement oscillatoire est en AB, où se fait sentir l'attraction, si AO est la plus grande élongation de la molécule non soumise à l'attraction, $OB > OA$ sera l'élongation quand l'attraction se fera sentir. Par suite le centre du mouvement qui était en O est reporté en O'. On voit donc que comme Newton, nous montrons l'influence directe de l'attraction de la matière pondérable, non plus sur une molécule lumineuse lancée suivant *m*I, mais sur le déplacement d'un centre d'oscillation, entrainé d'un autre côté dans la direction *m*I avec la vitesse des ondes qui se propagent. Le tracé du centre d'oscillation sera donc celui que Newton donnait à sa molécule lumineuse. Il permet d'expliquer la réfringence des milieux pondérables.

La propagation de la lumière, du moment que l'on n'est plus en présence que d'ondes lumineuses, s'effectue conformément à la formule de Newton pour les milieux élastiques $v^2 = \frac{e}{d}$. Par conséquent, si Newton avait songé aux ondulations, sa formule de la propagation des ondes dans les milieux élastiques, lui aurait de suite donné le rapport de la vitesse dans l'éther du vide et d'un milieu pondérable, dans le même sens que l'indiquait le théorème de Fermat. En effet, grâce à l'attraction de la matière sur les molécules d'éther, celui-ci est nécessairement *plus dense* dans les milieux pondérables, par suite la vitesse de propagation devait être plus petite comme les expériences de Foucault l'ont prouvé. La méthode de Newton n'aurait donc pas été en contradiction avec l'expérience, si elle avait été appliquée à des molécules d'éther en vibration.

En ce qui concerne le théorème de Fermat, nous sommes arrivé à cette conséquence qu'il ne pouvait s'appliquer qu'à la théorie de l'émission et qu'il n'avait aucun sens dans le cas des ondulations. Nous avons montré en effet que la propagation du front de l'onde ne donne nullement le temps qu'il faut à la force vive qui constitue la lumière pour se propager d'un point à un autre. Comme nous l'avons vu précédemment ce n'est pas quand le front de l'onde arrive en un point que celui-ci prend l'état vibratoire final qui constitue la lumière, mais bien quand la tête et la queue de l'onde ont passé par ce point, ce qui a lieu dans un temps NT et au minimum si $N = 1$ dans un temps T. De sorte que si $\frac{x}{V} + \frac{y}{v}$ est le temps mis par le front de l'onde pour parcourir le chemin $(x + y)$, le temps mis par la force vive pour s'établir sera égal à $\frac{x}{V} + \frac{y}{v} + NT$. Le théorème de Fermat ne pouvait donc s'appliquer dans ces conditions.

Or c'est *uniquement* sur ce théorème que l'on s'est basé pour *admettre* la relation fondamentale de toute l'Optique

$$n = \frac{V}{v_\lambda}. \tag{5}$$

Cauchy dans sa théorie *admet* cette relation qu'il ne pouvait naturellement démontrer n'ayant étudié la lumière que dans un seul milieu. Si le théorème de Fermat, comme nous venons de l'indiquer, n'a aucun sens dans la théorie des ondulations, il en résulte qu'une des formules les plus importantes de l'Optique attend encore sa démonstration. Ce que celle donnée jusqu'ici valait on s'en rendra compte en se reportant à l'appréciation de Billet.

Voici ce qu'il dit (*Traité d'Optique physique*, t. I, p. 64–65).

« Fermat, dans sa démonstration théorique de la loi des sinus, prend pour point de départ l'harmonie qui règne dans la création. Quand la lumière doit aller sans condition d'un point à un autre, elle va en ligne droite. Si on l'astreint à toucher une surface ou une ligne, à aller par exemple d'un point A en un point B, en se réfléchissant sur une droite, elle choisit pour s'y réfléchir un point C qui donne la ligne brisée AC + CB la plus courte, et dans ces deux cas l'économie porte sur le chemin décrit. Quand il y a changement de milieux, la route suivie n'étant plus la droite AB, il s'ensuit que l'économie doit porter sur autre chose que sur la longueur de la route. Fermat a trouvé juste en supposant qu'il y avait économie de temps et en faisant consister la loi de la réfraction dans un minimum de l'expression $\frac{AC}{V} + \frac{CB}{v}$. »

. . . .

« Le seul reproche qu'on puisse faire à la méthode employée par Fermat, est d'être la plupart du temps hors de la portée de l'intelligence humaine..... Aussi, tout en applaudissant aux succès qu'obtiennent quelquefois dans cette voie, des intelligences supérieures, nous ne voyons dans la méthode des *causes finales* qu'un procédé scientifique exceptionnel. »

Ceci revient à dire en bon français, qu'il n'existe pas en réalité de démonstration de la loi des sinus, puisque la seule scientifique celle de Newton basée sur l'attraction des molécules lumineuses par la matière pondérable, conduisait à un résultat en contradiction avec l'expérience dans la théorie de l'émission.

Mais si l'on remarque en outre que la démonstration de Fermat basée sur « l'harmonie de la création », « hors de la portée de l'intelligence humaine » invoquant « la méthode des causes finales » et d'un « procédé scientifique exceptionnel » s'appliquait en réalité à la seule théorie de l'émission et non à celle des ondulations, nous pouvions dire avec raison qu'une des formules les plus importantes de l'Optique moderne attend encore sa démonstration.

Nous nous sommes chargé de la faire et de prouver que cette relation (5) était inexacte, que les indices étaient fonctions de quatre variables, les vitesses de la lumière dans les deux milieux et la durée des oscillations dans ceux-ci et la zône d'attraction, et que l'on avait

$$n = \frac{\lambda}{l_1} = \frac{V}{v} \cdot \frac{1}{1 \pm \frac{\theta}{T}}. \tag{6}$$

Bien entendu si l'on admettait comme les auteurs que la force élastique fût la même dans les deux milieux et la zône d'attraction on retrouverait comme cas particulier les indices en fonction des seules vitesses. Mais la méthode de Newton appliquée aux ondulations introduit d'elle-même le rapport des deux longueurs d'onde, c'est-à-dire quatre variables. C'est une démonstration directe que nous avons pour la première fois donnée, sans évoquer comme Fermat une cause finale qui du reste ne s'appliquait qu'à la théorie de l'émission.

En résumé la théorie actuelle de la dispersion était uniquement basée sur l'inégalité des vitesses de propagation des lumières simples dans les milieux pondérables et l'invariabilité de la durée d'une oscillation T qui caractérisait une lumière, disait-on, soit dans le vide, soit dans tous les corps traversés. Nous avons substitué à cette théorie l'égalité des vitesses de propagation des lumières simples dans un même milieu, non pas par analogie avec ce qui existe dans le vide, mais parce que l'autre hypothèse conduirait à des lumières totalement différentes de celles du vide. Par contre nous avons montré que la durée d'une oscillation T qui caractérise une lumière est essentiellement variable T_1, avec les milieux réfringents et que l'on a *dans la zône d'attraction* admise par Newton, mais dans celle-ci seulement, λ étant la longueur d'onde dans le vide

$$T_1 = T \mp \frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{v}{V}} \cdot C,$$

c'est cette variation passagère de la durée des oscillations, dans la zône de Newton qui permet d'expliquer la dispersion par réfraction

Ici
$$C = \frac{n_{\lambda'} - n_{\lambda}}{\frac{1}{\lambda'^2} - \frac{1}{\lambda^2}},$$

C est la constante de Beer dans un milieu réfringent, v et V sont les vitesses de la lumière *blanche* dans ce milieu et le vide. Le signe — correspond à la dispersion normale, le signe + à la dispersion anomale. Par suite les longueurs d'onde au lieu d'être représentées par les formules

$$l_1 = v_\lambda T,$$

le seront par les formules

$$l_1 = vT_1 = vT \mp \frac{v}{\lambda} \sqrt{\frac{v}{V}} \cdot C ;$$

ayant toujours

$$n = \frac{\lambda}{l_1}.$$

Ce sont ces longueurs d'onde que nous substituons aux vitesses dans les constructions d'Huyghens qui restent les mêmes dans ces conditions.

Nous avons donc fait disparaître cette anomalie que l'on admettait l'inégalité des vitesses dans les milieux pondérables, sans avoir pu jamais être arrivé expérimentalement à la démontrer, et l'égalité dans le vide.

Nous avons en outre ramené l'éther à jouir des mêmes propriétés que les milieux élastiques soumis à l'expérimentation et reconnus satisfaire à la relation de Newton où la vitesse est indépendante de la longueur d'onde

$$v^2 = \frac{e}{d}.$$

Ayant de plus retrouvé la formule fondamentale de la dispersion donnant l'indice en fonction de la longueur d'onde dans l'hypothèse de l'égalité des vitesses de propagation des lumières simples dans les milieux réfringents quand on admet cette égalité dans le vide, nous devions donc la considérer comme exacte.

Par suite il ne restait plus rien des théories actuelles de la dispersion que cette constatation :

Elles avaient été développées en partant uniquement d'une hypothèse que l'expérience n'*avait jamais pu vérifier*, incompatible comme nous l'avons montré avec la théorie des ondulations, et qui n'avait de raison d'être que dans la théorie de l'émission dont elle était la base fondamentale, et à laquelle, sans raison aucune, elle avait survécu.

Pour terminer, une réflexion s'impose qui nous expliquera les résistances de Biot et Poisson à admettre autrefois la théorie des ondulations introduite par Young et Fresnel, puis Cauchy.

Ils ont dû avoir la plus grande répugnance à accepter comme les créateurs de cette théorie que dans *tous* les problèmes on substituât un éther fictif, c'est-à-dire un seul milieu élastique, à deux milieux.

En dehors de la diffraction, il n'est aucune question d'Optique dans laquelle on ne soit pas obligé de regarder la lumière comme passant du vide dans le milieu pondérable soumis à l'expérimentation. Or substituer analytiquement comme Cauchy, dans la dispersion *par réfraction*, à ces deux milieux pour lesquels la densité de l'éther est différente, un éther fictif de densité uniforme, était déjà incorrect. Mais on allait plus loin, on admettait que l'attraction de la matière pondérable sur les molécules d'éther était assez puissante pour en modifier la densité dans les milieux réfringents, puis, par une véritable aberration de l'esprit, on ne tenait aucun compte de cette attraction sur les molécules de l'éther du vide en vibration dans le voisinage immédiat de ces milieux. Il semblait que l'on eût voulu, de parti pris, ne rien retenir de l'ancienne démonstration de Newton. Ce n'était pas une raison cependant parce qu'une molécule d'éther, au lieu de se déplacer dans la direction du rayon incident, vibrait dans un plan perpendiculaire à celui-ci, pour que l'on fût autorisé à oublier l'attraction newtonienne du corps réfringent sur les molécules d'éther du vide en vibration dans son voisinage immédiat. En introduisant cette attraction, nous avons montré, que dans la formule des indices, le dénominateur représentait non pas la vitesse dans le milieu réfringent, mais la vitesse multipliée par le coefficient $\left(1 \pm \frac{\theta}{T}\right)$, c'est-à-dire $v\left(1 \pm \frac{\theta}{T}\right)$ que les auteurs avaient pris pour une vitesse ; et alors si toutes les lumières se propageaient également vite dans le vide, comme il en était nécessairement ainsi dans les milieux pondérables, nous pouvions nous rendre compte cependant de la dispersion par réfraction, ce que l'on ne pouvait plus faire dans la théorie actuelle.

De même pour la réflexion métallique ; les auteurs, en admettant toujours la formule des indices, devaient conclure que dans certains milieux la vitesse de propagation devait être plus grande que dans le vide. C'était rejeter toutes les expériences de Foucault. Notre théorie nous prouvait que l'on pouvait avoir

$$v\left(1 + \frac{\theta}{T}\right) > V,$$

tout en ayant :

$$v < V,$$

et par suite qu'il n'y avait pas à mettre en doute les recherches de Beer. Enfin s'il s'agissait de lumière polarisée rectilignement, on représentait par

$$\varepsilon = \sin 2\varpi\left(\frac{t}{T} - \frac{x}{l}\right),$$

l'état vibratoire d'une molécule d'éther dans un milieu réfringent, admettant que $\frac{d^2\varepsilon}{dt^2} = F.\varepsilon$ était la relation qui lie le mouvement à la force élastique en un point quelconque du milieu. Nous avons montré comment celle-ci se modifiait quand on tient compte de l'attraction du milieu sur l'éther du vide qui vibre dans son voisinage.

Pour une molécule en vibration, les choses se passent comme si la force élastique F, la même dans le vide et le milieu réfringent, prenait une valeur moyenne $\Phi_1 = F\left[1 - \frac{3f_1^2}{4F^2}\right]$ dans la zone de séparation des deux milieux. L'hypothèse fondamentale de l'invariabilité de la force élastique de la source à la molécule en vibration ne se vérifiant plus, toutes les conséquences déduites pour un éther fictif *ne pouvaient donc plus s'appliquer à la plupart des questions d'Optique.*

Nous l'avons prouvé pour la dispersion ordinaire, nous le montrerons encore en reprenant l'étude de la dispersion rotatoire.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 17 juin. — Recherches sur les équilibres chimiques. Formation des phosphates insolubles par double décomposition. Phosphate de soude bibasique et azotate d'argent, par M. Berthelot.

Comme conclusion à cette note on peut dire que la précipitation totale de l'argent sous forme de phosphate, dans la réaction du phosphate bisodique sur l'azotate d'argent, a eu lieu seulement lorsque les deux sels ont réagi à molécules égales, les deux tiers de l'acide phosphorique demeurant dissous sous forme de sels mono et bibasique.

La précipitation totale de l'acide phosphorique sous la forme de phosphate argentique a eu lieu seulement lorsque l'on a employé 3 molécules d'azotate d'argent pour 1 molécule de phosphate bisodique, avec addition finale de soude, en dose équivalente à la neutralisation appréciée par la phtaléine.

Dans tous les cas, le mélange initial donne lieu à des phénomènes d'équilibre entre les deux acides : d'où résulte, sauf dans le premier cas, la formation d'une certaine dose de phosphate argentique soluble.

Enfin, les précipités formés en présence d'un excès de phosphate contiennent, à côté du phosphate biargentique prédominant, une certaine dose de phosphates biargentique et argenticosodique, c'est-à-dire de sels doubles caractéristiques de l'état final du système, comme il arrive dans la grande majorité des phénomènes d'équilibre chimique.

— Sur de nouvelles synthèses effectuées au moyen des molécules renfermant le groupe méthylène associé à un ou deux radicaux négatifs. Action de l'épichlorhydrine et de l'épibromhydrine sur les éthers benzoylacétiques sodés. Note de M. A. Haller.

Quand on traite à froid une solution d'une molécule de benzoylacétate d'éthyle sodé dans l'alcool absolu, par 1 molécule d'épichlorhydrine, et qu'on abandonne le mélange à lui-même, il se produit une condensation avec dégagement de chaleur et le liquide se prend peu à peu en une masse blanche cristalline. La réaction est terminée au bout de trois ou quatre jours. Ce produit de condensation, sans doute constitué par un dérivé sodé d'un éther complexe, n'est pas susceptible d'être isolé à l'état pur pour l'analyse. On le dissout, et on le traite par l'acide chlorhydrique. On obtient un produit cristallisé en fines aiguilles fondant à 105-106°, insolubles dans l'eau, très peu solubles dans l'éther et l'éther de pétrole. L'analyse de ce corps conduit à la formule $C^{12}H^{11}ClO^{3}$. En employant le benzoylacétate de méthyle on obtient le même corps ; au lieu d'épichlorhydrine, on peut partir d'épibromhydrine et l'on obtient le dérivé $C^{12}H^{11}BrO^{3}$ qui est en aiguilles fusibles à 92°-93° C.

Les deux cétolactones



peuvent être considérées comme des 2-benzoyl-4-valérolactones-5-chlorée ou 5-bromée. La phénylhydrazone de la lactone chlorée fondant, à 148° et 150°. La potasse étendue froide dissout la lactone chlorée en donnant certainement le sel de l'oxyacide ; mais on n'a pas pu préparer le sel d'argent de cet acide. Si l'on chauffe quelques jours la solution alcaline, il y a dégagement de CO^2, puis si on acidule par HCl, on obtient une cétone alcool fondant à 90-91° et un acide dont le sel de baryte est gommeux ; on n'a pas pu faire l'analyse de ce sel qui est sans doute un dioxyvalérate de baryum.

Le cétone glycol $C^{11}H^{14}O^{3}$ qui n'a pu être analysé répond certainement à la formule C^6H^5. CO. CH^2. CH^2CHOH. CH^2OH. ce qui en fait un 4-benzoyl 1 : 2 : butanediol.

— M. Maupas est nommé membre correspondant dans la section d'anatomie et zoologie, en remplacement de feu M. Marion, par trente suffrages contre quatre attribués à M. Sauvage et deux à M. Pérez.

— M. Alfred Basin adresse un résumé de ses différents mémoires sur les aérostats.

— M. Hosden adresse un mémoire relatif à la direction des aérostats.

— M. le secrétaire perpétuel présente un ouvrage de M. Piero-Giacosa, de Turin, avec atlas in-folio. Ouvrage ayant pour titre : *Magistri salernitani nondum editi.*

— Nébuleuses nouvelles découvertes à l'Observatoire de Paris (Equatorial de la Tour de l'Ouest). Note de M. G. Bigourdan.

— Sur l'emploi du stéréoscope en astronomie. Note de M. Maurice Harmy.

— Equations et propriétés fondamentales des figures autopolaires réciproques dans le plan et dans l'espace. Note de M. Rabut.

— Sur les séries de Fourier. Note de M. Hurwitz.

— Sur l'application de la théorie de l'élasticité au calcul des pièces rectangulaires fléchies. Note de M. Mesnager.

— Sur les forces électromotrices de contact et la théorie des ions. Note de M. E. Rothé.

— Constantes capillaires des liquides organiques. Note de MM. Ph. A. Guye et A. Baud.

Il résulte de cette note que les courbes représentant les variations de la tension superficielle molécu-

laire en fonction de la température ne sont pas rigoureusement droites ; 2° le métacrésol se comporte comme un liquide dépolymérisé entre 9° et 55°,4 et comme liquide partiellement polymérisé entre 100° et 150°. Entre 55° et 100° le tracé graphique n'est plus le même et n'a plus de signification précise. Cette anomalie du métacrésol est due sans doute à un phénomène de tautomérie.

— Sur un nouvel élément l'*europium*. Note de M. Demarçay.

M. Crookes a indiqué, en 1885, une bande dans le spectre du samarium qu'il dénomma *raie anomale*. M. Lecocq de Boisbaudran signala, en 1892, trois lignes bleues qu'il rapporta à un élément particulier Zε, il attribua aussi la raie anomale à un corps Z. En 1896, M. Demarçay annonça la présence d'un élément intermédiaire entre le godolinium et le samarium. En 1900, ce chimiste montra que ce nouvel élément répondait à celui désigné Zε par M. Lecoq de Boisbaudran ainsi que l'élément Z. Ce nouveau corps a pu être isolé par une série considérable de fractionnements de l'azotate magnésien. Sur ce produit on a constaté, qu'additionné de sulfate de calcium, il donnait un spectre de fluorescence ou donnait la raie anomale. M. Demarçay propose pour ce nouvel élément le nom d'europium avec le symbole Eu = 151 (environ).

— Sur les chlorobromures de thallium. Note de M. V. Thomas.

Par voie humide, en présence de solvants non susceptibles d'entrer en réaction, tels que le chloroforme, le chlorure thalleux donne avec le brome en excès un chlorobromure $Tl^3Cl^2Br^4$. En présence de solvants qui peuvent, comme le sulfure de carbone, entrer en réaction on obtient un bibromure $TlBr^2$. Par voie sèche, il se forme avec un excès de brome le chlorobromure TlClBr.

— Des réactions de l'acétylène avec le chlorure cuivreux dissous dans une solution neutre de chlorure de potassium. Note de M. Chavastelon.

L'action de l'acétylène sur une solution saturée et neutre de chlorure cuivreux dans le chlorure de potassium conduit à des résultats identiques, que cette solution soit acide ou neutre.

— Séparation du nickel et du cobalt par la voie électrolytique, par M. Dimitriz Baluchowski.

Cette méthode de séparation électrolytique du nickel et du cobalt consiste dans l'emploi d'une solution acétique de ces deux métaux. A cette solution on ajoute pour 30 gr. du métal, 3 grammes de sulfocyanate d'ammoniaque, 1 gramme d'urée et 1 centimètre cube à 2 centimètres cubes d'ammoniaque, pour neutraliser l'excès d'acide acétique. On doit avoir au total 100 centimètres cubes de liquide dans la capsule de Classen. Le voltage avec lequel on opère doit atteindre au maximum 1 volt ; l'ampérage 0,8 amp. pour ND_{100} minimum, la température étant de 70° à 80°. Le temps nécessaire est 1 heure et demie. On recueille sur la cathode le nickel qui contient le soufre. On dépolarise ou bien on dissout le sulfure de nickel ainsi obtenu dans 4 ou 5 centimètres cubes d'acide azotique ; on le débarrasse du soufre par filtration et on évapore jusqu'à 100 centimètres cubes, puis l'on neutralise par l'ammoniaque. Enfin, on l'électrolyse par la méthode de M. Classen (pour 0,4 gr. de métal, 4 à 5 grammes d'oxalate d'ammonium ; 0,8 amp. à 1 ampère ND_{100}, 60° à 70° C., 1 h. 5 à 2 heures), ou par la méthode qui consiste à employer pour 0,3 gr. de métal (cobalt ou nickel) dans une solution acétique et neutralisée par AzH^3 1 gramme d'acide succinique et 1,5 gr. d'urée. On électrolyse dans les conditions suivantes : 70° à 80°, 3,5 volts, 0,8 amp. à 1 ampère ND_{100} en 2 ou 3 heures pour le cobalt et 4 pour le nickel. La réaction doit être toujours acidulée. On évapore enfin au bain-marie la solution qui contient le cobalt après séparation du nickel en ajoutant 5 centimètres cubes d'acide azotique ; on évapore à 100 centimètres cubes ; on se débarrasse du soufre par filtration ; on neutralise avec du carbonate d'ammoniaque et l'on électrolyse soit d'après la méthode de Classen ou d'après celle indiquée ci-dessus.

En somme, la nouvelle méthode donnée par l'auteur de cette note est donc basée sur ce fait que c'est seulement avec 0,8 amp. qu'on obtient la séparation du cobalt et du nickel, ce dernier est précipité sous le courant de 1 volt, l'autre, le cobalt, au-dessus de 1,2 volt.

— Etude de l'action de contact sur les alcools secondaires et tertiaires. Note de M. A. Trillat.

Il résulte de cette note que l'action de la spirale de platine se manifeste non seulement sur les alcools primaires, mais aussi sur les alcools secondaires et tertiaires pour fournir soit des cétones seuls, soit des cétones et de la formaldéhyde.

— Sur l'organogénie florale des disciflores. Note de M. L. Beille.

— Diffusion dans la gélatine. Note de M. Leduc.

Lorsque l'on fait diffuser près les unes des autres, des gouttes symétriquement placées de liquides précipitant au contact, on obtient, tracées par des lignes de contact, des figures géométriques. Par des centres de diffusion multiples, on peut reproduire les formes des cellules des tissus vivants. (Dans sa thèse inaugurale, notre collaborateur, M. le Dr Thabuis, avait déjà indiqué que l'on pouvait, avec la gélatine, reproduire certaines particularités cellulaires. En parlant de l'action d'une solution de chlorure de sodium sur la gélatine, il dit : « Si au lieu de la matière (ichthyocolle) dont nous venons de parler, on prend de la gélatine blanche du commerce, et qu'on en fasse une solution telle qu'elle se prenne par refroidissement, on obtient, en versant cette solution sur du chlorure de sodium en liqueur saturée, un précipité. Après un certain temps de repos la gélatine se coagule et l'on remarque à la partie inférieure, en contact avec la solution salée, qu'il s'est produit des filaments et que le coagulum a absolument l'aspect réticulé. Si, au lieu de verser le liquide gélatineux à la surface de la solution de chlorure sodique, on l'a laissé tomber de manière à ce qu'elle se mêle à cette dernière, *il se produit une sorte de membrane* à laquelle sont attachés des filaments d'aspect granuleux. Ces expériences démontrent avec quelle facilité on peut produire *une sorte de réticulum* et des *fibres présentant des granulations*, fibres qui rappelleraient *les granulations du filament nucléaire*. »

— Sur la présence de l'oxyde de carbone dans le sang du nouveau né. Note de M. Maurice Nicloux.

Le gaz oxyde de carbone se rencontre, à Paris, dans le sang des nouveau-nés. Sa quantité est, en moyenne, de 0,11 c. c. pour 100 centimètres cubes de sang.

— Sur une différenciation biochimique des deux ferments du vinaigre. Note de MM. Gab. Bertrand et Sazerac.

Les deux ferments acétiques bien connus : qui sont le *mycoderma vini* de Pasteur et la bactérie de sorbose ou *bacterium xylinum* Brown qui constitue la *mère de vinaigre* utilisée dans les ménages, se différencient en ce que la bactérie du sorbose oxyde rapidement la glycérine en donnant la dioxycétone tandis que le mycoderme du vinaigre attaque à peine cette substance sans donner, d'ailleurs, d'autres produits que ceux qui correspondent à une combustion complète.

— Sur les courants électrotoniques extrapolaires dans les nerfs sous-myélines. Note de M. Mendelsohn.

— Sur le temps de réaction suivant les races ou les conditions sociales. Note de M. Louis Lapicque.

— Influence des lécithines de l'œuf sur les échanges nutritifs. Note de MM. A. Desgrez et Zaky.

Les lécithines de l'œuf de poule augmentent l'appétit des animaux qui les reçoivent par la voie sous-cutanée ou stomacale. C'est une confirmation des recherches de Danilewsky. Il y a augmentation de l'urée, de l'azote urinaire total, du coefficient d'utilisation azotée et diminution de l'acide phosphorique éliminé par l'urine. — Dans la thèse citée plus haut, M. Thabuis considérant les bases xanthiques et l'acide urique comme un produit de l'activité cellulaire et peut-être comme un produit de synthèse vers l'albumine, fait remarquer que les bases xanthiques et l'acide urique se trouvaient toujours dans les organes accompagnés de dérivés hystogénétiques tels que la lécithine, la cholestérine, etc. M. Danilewsky a montré, dit-il, que la lécithine favorisait considérablement le processus de multiplication des éléments cellulaires, c'est-à-dire l'accroissement du nucléus et la métamorphose de multiplication. Il rappelle que M. Chabrié a indiqué le rôle important que la lécithine devait jouer dans l'ossification, ce qui expliquerait la diminution de l'acide phosphorique éliminé par l'urine. Il fait remarquer, d'une part, que le lait de femme qui ne contient pas de nucléine est l'aliment des nouveau-nés qui, cependant, se développent rapidement et excrètent beaucoup d'acide urique. — Enfin, signalons, à propos de la note précédente, que les auteurs ne donnent pas la quantité d'acide urique éliminée après absorption de lécithine.

— Sur l'usage de la levure de bière pour déceler les communications des frappes d'eau entre elles. Note de M. P. Miquel.

Séance du 24 juin. — Equilibres chimiques. Réactions de deux bases mises simultanément en présence de l'acide phosphorique, par M. Berthelot.

Les phosphates monovalents correspondant seulement à des phosphates solubles, il n'y a pas variation d'acidité ou d'alcalinité au regard des colorants quand on mélange les bases et l'acide dans un rapport susceptible de produire un phosphate acide. Si ce rapport est tel que l'on obtienne des phosphates divalents ou trivalents, il se pose alors des phénomènes d'équilibre remarquables dûs à ce que l'une des bases forme un sel soluble et l'autre un sel insoluble. Ainsi si on met en présence de la soude, de la chaux et de l'acide phosphorique tribasique, la proportion d'acide phosphorique éliminé par précipitation est presque le double de celle que l'on aurait pu prévoir d'après la dose de chaux mise en œuvre. Avec la baryte, la proportion est encore plus élevée. Il y a donc entraînement de soude dans l'un comme dans l'autre cas.

— Sur les radicaux acétylométalliques, par M. Berthelot.

Dans cette note M. Berthelot montre que la constitution composée cuproacétyle obtenue par M. Chavastelon peut être expliquée par la théorie qu'il a émise sur les dérivés organométalliques de l'acétylène.

— Synthèse d'un colorant dérivé du diphénylènephénylméthane. Note de MM. Haller et Guyot.

Quelles modifications dans ses propriétés a un colorant du triphénylméthane comme le violet cristallisé, par exemple, lorsqu'on le transforme, par soudure, en ortho de deux noyaux phényliques, en un colorant du phénylfluorène? Ce dernier corps est obtenu facilement, mais on n'a pas encore pu obtenir un colorant qui en dérive. Pour arriver à ce résultat MM. Haller et Guyot ont cherché à diazoter l'hexaméthyltriamidodiphénylméthane orthoamidé ou leucobase du violet cristallisé orthoamidé. Ce corps n'a pu, par diazotation en solution chlorhydrique, être transformé en dérivé fluorénique. On obtient seulement l'hexaméthyltriamidotriphénylméthane-o hydroxylé qui cristallise en fines aiguilles fondant à 173°. Oxydé par le chloranile il donne un violet.

La diazotation en liqueur sulfurique réussit mieux et a permis d'obtenir un dérivé fluorénique. Mais il faut opérer en solution fortement sulfurique. On dissout 19,4 gr. (1/20 de molécule) de leucobase dans 50 centimètres cubes de SO^4H^2 concentré et 30 centimètres cubes d'eau et à la solution refroidie vers 0° on ajoute 3,45 gr. d'azotite de soude pur et 500 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. On décompose le diazo par chauffage au bain-marie, et l'on obtient l'hexaméthyltriamidophénylfluorène qui se présente sous forme d'aiguilles blanches fusibles à 214°. Oxydée par le bioxyde de plomb cette base fournit un bleu fluorénique dont le chlorhydrate cristallisé est assez soluble dans l'eau chaude.

— Outillage très simple et très sûr, d'application aussi rapide que facile, pour rendre inoffensifs le séjour et le travail de l'homme dans les atmosphères irrespirables contaminées par des gaz délétères. Note de MM. Chauveau et J. Tissot.

— Sur un éclair en boule. Note de M. Violle.

— Action d'un oxyde ou d'un hydrate métallique sur les solutions des sels des autres métaux ; sels basiques mixtes. Note de M. P. Sabatier.

L'auteur rappelle qu'avant M. Recoura, qui a publié récemment une note sur l'action de l'hydrate de cuivre sur certains sels métalliques, il a lui-même fait connaître déjà un certain nombre de combinaisons résultant de l'action d'oxydes ou hydrates métalliques.

— M. Van Beneden est nommé membre correspondant pour la section d'anatomie et de zoologie en remplacement de feu M. Flower.

— Théorie des surfaces du troisième ordre. Note de M. Dumont.

— Troisième série d'observations de la nouvelle étoile de Perice. Note de M. Deslandres.

— Sur la déformation continue des surfaces. Note de M. Egorov.

— Théorie des groupes linéaires dans un domaine arbitraire de rationalité. Note de M. Dikson.

— Sur l'intégration de l'équation $\Delta w - \mu^2 w = 0$. Note de M. Zaremba.

— Actions chimiques dans les systèmes dissous ou gazeux. Tension de vapeur. Hypothèse d'Avogadro. Note de M. Ponsot.

Comme conséquence de considérations théoriques et mathématiques, l'auteur arrive à cette conclusion que dans un équilibre chimique comme dans celui

$$CO^2 + H^2 = CO + H^2O$$

étudié par M. Boudouard, qui varie avec la température et la pression, il faut admettre que l'hypothèse d'Avogadro n'est pas rigoureuse. On voit que M. Ponsot ne connaissait pas le mémoire du professeur O. Tumlirz, que nous avons dernièrement publié dans le *Moniteur Scientifique*.

— Constantes capillaires de liquides organiques. Note de MM. Ph. Guye et Baud.

Comme conclusion à cette note on peut dire : 1° que les uréthanes et les oximes sont polymérisés à l'état liquide ; — 2° que l'uréthane méthyle est moins polymérisé que le dérivé éthylé et celui-ci moins que le propylé ; — 3° que la polymérisation des liquides est en relation étroite avec la fonction chimique, les fonctions alcoolique OH, acide OH cétonique et aldéhydique CO, des nitriles CN, des amines aromatiques AzH^2.

— Sur la préparation de l'oxyde phosphoreux. Note de M. Besson.

L'existence de l'oxyde phosphoreux a été mise en doute par MM. Michaelis, Pitsch et Arend qui admettent celle du sous-oxyde de Leverrier. Or, la similitude d'aspect et les propriétés physiques attribuées à ce dérivé chimique avec ceux de l'oxyde phosphoreux ont amené M. Besson à reprendre les recherches qu'il avait faites sur cet oxyde phosphoreux. Son nouveau travail confirme l'existence de ce corps qu'il avait précédemment décrit.

— Sur l'action des radiations solaires sur le chlorure d'argent en présence d'hydrogène. Note de M. Jouniaux.

A la température ordinaire et à l'obscurité, un mélange d'hydrogène et de chlorure d'argent reste en équilibre, mais cet état d'équilibre cesse brusquement sous l'influence de radiations solaires et l'on peut, dans certaines conditions, changer tout l'hydrogène en HCl.

— Action de l'oxyde mercurique sur les solutions aqueuses de sels métalliques. Note de M. A. Mailhe.

Les résultats fournis par l'action de l'oxyde mercurique sur les solutions aqueuses de sels métalliques, prouvent que, contrairement à l'opinion de Rose, l'oxyde mercurique déplace à froid les oxydes non seulement des solutions de chlorures, mais aussi des solutions de la plupart des sels oxygénés, en parties des azotates. L'action négative obtenue avec les sulfates tient sans doute à la faible concentration de ces solutions. Il n'y a pas seulement précipitation d'oxyde, mais encore formation d'un sel basique simple ou d'un sel basique mixte.

— Observations sur les sels basiques renfermant plusieurs oxydes métalliques. Note de M. André.

M. André rappelle qu'il a déjà décrit il y a plusieurs années des oxychlorures complexes constituant des sels basiques à deux métaux.

— Action des bases et des acides sur les sels d'amines. Note de M. Albert Colson.

La pipéridine au contact des sels ammoniacaux donne lieu à une réaction limitée par la tension du gaz ammoniacal. Réciproquement le gaz ammoniacal réagit sur le chlorhydrate de pipéridine, il y a donc réversibilité du phénomène. Le chlorhydrate de pipéridine absorbe aussi l'acide chlorhydrique pour former du sel acide ou polychlorhydrate. Cette propriété d'absorber l'acide chlorhydrique gazeux résulte de la présence de radicaux hydrocarbonés.

— Sur l'érythrite racémique. Note de MM. Maquenne et Gab. Bertrand.

Cette note confirme l'exactitude des résultats annoncés en 1893 par M. Griner. Voici le tableau des points de fusion des quatre érythrites stéréoisomères, ainsi que ceux de leurs dérivés caractéristiques.

	Tétrites libres	Tétra-acétines	Acétales	
			Valériques	Benzoïques
Erythrite inactive.	+ 120°	+ 85°	liquide	+ 202°
» racémique	+ 72	+ 50-51	72-73°	+ 220
» actives	+ 88	liquide	105-106	+ 231

— Action des chlorures d'acides sur les aldéhydes en présence du chlorure de zinc. Note de M. Marcel Descudé.

La réaction des chlorures d'acides sur les aldéhydes s'effectue avec énergie et rapidité en présence d'une trace de $ZnCl^2$ anhydre ; il se forme une combinaison molécule à molécule d'aldéhyde et de chlorure. Avec la trioxyméthylène on obtient l'acétochlorhydrine de méthylène CH^3COOCH^2Cl ; le chlorure de benzoyle donne avec le même corps un composé répondant à la formule $(C^7H^6O^2)^2$.

— Nitration des éthers acétylacétatiques et de leurs dérivés acidylés. Note de MM. Bouveault et Bongert.

On peut facilement nitrer les deux butyrylacétates de méthyle par l'action de l'acide nitrique fumant à une température inférieure à 40°C. Les éthers acétylacétiques se nitrent aussi facilement en fournissant les mêmes produits que leurs dérivés acidylés. Ainsi l'éther méthylacétylacétique donne le composé $C^6H^8Az^2O^6$, l'éther éthylique donne le dérivé $C^8H^{10}Az^2O^6$. Un corps répondant à la même formule aurait été obtenu par M. Cramer ; en oxydant par l'acide nitrique l'oximidoacétate d'éthyle ; M. Scholl a décrit aussi un corps semblable mais il n'a pas été possible d'identifier les composés alnsi obtenus. M. Cramer n'a décrit aucune propriété du corps qu'il a préparé ; quant à M. Scholl, il a obtenu avec le sien des dérivés cristallisés qui diffèrent de ceux fournis par le produit obtenu par nitration de l'éther éthylacétylacétique.

— Sur la valeur acidimétrique de l'acide parasulfanilique, Note de M. G. Massol.

L'auteur a étudié les chaleurs de dissolution, neutralisation et de formation du sel sodique.

— Sur le racémisme. Note de MM. Minguin et Grégoire de Bollemont.

On peut, en considérant les points de fusion, diviser les racémiques en deux séries, suivant que leur forme cristalline est différente ou identique à celle des actifs correspondants. Ainsi le benzylidènecamphre, le succinate de bornéol, les campholates de chloral et de bromal, le benzylcamphre monobromé seraient de véritables racémiques, tandis que le benzylidènecamphre, bromé et l'anisolcamphre, qui sont à peu près identiques au point de vue cristallographique, constitueraient de simples mélanges isomorphes en quantités égales des dérivés droit et gauche. En ce qui concerne les dérivés, le benzylcamphre bromé suit seul la loi de Liebisch. La cryoscopie indique pour des concentrations de 1/10 de molécule dans 1000 centimètres cubes que le poids moléculaire est identique à celui des constituants actifs, il en est de même en solution aussi concentrée que possible. On peut en conclure que la molécule est simple.

— Sur les débuts de la germination et sur l'évolution du soufre et du phosphore pendant cette période. Note de M. André.

Cette intéressante note nous apprend que, dans la germination normale, la décomposition des albuminoïdes est suivie de près par la reconstitution de ceux-ci, en sorte que le soufre oxydé est vraisemblablement réemployé de nouveau à cette synthèse : les licithines diminuent progressivement et leur destruction met en liberté une certaine quantité de phosphore.

— Morphologie de l'appareil digestif des dysticides. Note de M. L. Bordas.

— Sur la sensibilité des végétaux supérieurs à l'action utile des sels de potassium. Note de M. Coupin.

Les végétaux supérieurs jouissent d'une sensibilité merveilleuse à l'action utile des sels de potassium.

— Sur la constitution de la graine de *Hernandia* rapprochée de celle de *Ravensara*. Note de M. Ed. Heckel.

— Emploi du résonnateur Oudin pour la production des rayons X. Note de M. Demerliac.

— Sur la présence et la localisation d'iode dans les leucocytes du sang normal. Note de MM. Stassano et P. Bourcet.

— Sur l'anesthésie locale en chirurgie dentaire à l'aide des courants à haute fréquence et à haute intensité. Note de M. Regnier.

— Sur la conservation des eaux minérales. Note de M. Parmentier.

Séance du 1er juillet. — Equilibre chimique. Acide phosphorique et chlorure alcalino-terreux. Par M. Berthelot.

Il résulte de l'ensemble des observations relatées dans le long mémoire exposé par M. Berthelot, que le rapport entre une molécule d'acide phosphorique combinée et le nombre d'équivalents des bases alcalino-terreuses qui concourent à saturer cette molécule dans les phosphates précipités, varie depuis 2 jusqu'à 4 équivalents, suivant la nature et les proportions relatives des corps mis en présence, acide et bases libres ou combinées, chlorures alcalino terreux, etc. Ces variations sont d'ailleurs fonction du temps écoulé depuis le commencement des réactions.

— Nouveau traitement de la niobite ; préparation et propriétés de la fonte de niobium. Note de M. H. Moissan.

L'emploi du four électrique permet d'obtenir une fonte mixte de niobium et de tantale d'où l'on peut séparer le niobium et le tantle sous forme de produits oxygénés par la méthode de Marignac.

— M. le Directeur du Muséum d'histoire naturelle invite l'Académie à se faire représenter à l'inauguration de la statue de Chevreul, dans la cour d'honneur du Muséum, qui a eu lieu le jeudi 11 juillet. MM. Fouqué et Gautier étaient désignés pour représenter l'Académie.

La cérémonie a été très réussie comme on a pu le lire dans les journaux politiques.

On a rappelé le rôle patriotique de Chevreul en 1870 qui vint protester comme directeur du Muséum contre le bombardement des collections. Quoique d'un âge avancé (88 ans), Chevreul resta dans Paris assiégé pour apporter son énergique protestation. Ce n'est pas lui qui aurait songé à *demander une place en Angleterre* et à quitter *définitivement* la France au moment même où elle était envahie. *Scripta manent.*

— Nébuleuses nouvelles découvertes à l'Observatoire de Paris (équatorial de la Tour d'Ouest). Note de M. Bigourdan.

— Observation, en mer, de la comète de mai 1901. Note de MM. Doué et Rivet.

— Sur une interprétation mécanique des principes de la thermodynamique. Note de M. André Séligman Lui.

— Sur les indices de réfraction des mélanges des liquides. Note de MM. de Kowalesky et de Modzelewsky.

— Les ondes hertziennes dans les orages. Note de M. F. Larroque.

— Acidimétrie de l'acide arsénique. Note de M. Astruc et J. Tabouriech.

La saturation de l'acide arsénique et de l'acide phosphorique par les bases alcalines ne présente pas de différence sensible. Au contraire, elle diffère sur plusieurs points avec les bases alcalino-terreuses ; en particulier le sel trimétallique obtenu à froid et en liqueur étendue par l'acide arsénique en présence des alcalis et d'un excès de chlorure alcalino terreux se transforme en dimétallique dès qu'on sature l'excès de base par un acide titré, ce qui n'a pas lieu avec l'acide phosphorique.

— Sur la combinaison non colorante du tétrazotolylsulfite de sodium avec l'éthyl-β-naphtylamine et sa transformation en matière colorante. Note de MM. Seyewetz et Blanc.

Le tétrazotolyldisulfite de sodium se combine à l'éthyl-β-naphtylamine en donnant un corps cristallisé jaune orangé, fusible vers 160°, insoluble dans l'eau froide, très peu soluble à chaud, assez soluble dans l'alcool froid. Exposé à la lumière, ce composé donne une matière colorante, par perte d'eau et d'acide sulfureux. Dans le colorant il n'existe donc plus de groupe sulfonique. Ce colorant est une poudre rouge, fusible à 150°, insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude, assez soluble dans l'alcool, très soluble dans l'acétone et l'acide acétique.

— Sur l'action de l'aldéhyde benzoïque, sur le menthol sodé et sur de nouvelles méthodes de préparation de la benzylidènementhone. Note de M. Martine.

1° Le menthol sodé se comporte comme le bornéol sodé vis-à-vis de l'aldéhyde benzoïque et donne dans ces conditions la benzylidènementhone.

2° La réaction se passe néanmoins en partie suivant l'équation de Claisen.

3° La benzylidènementhone peut être aussi obtenue en traitant la menthone sodée par l'aldéhyde benzoïque.

— Combinaison du camphre avec l'aldéhyde β-oxy-α-naphtoïque. Note de M. André Helbronner.

En faisant réagir le camphre sodé sur l'aldéhyde oxynaphtoïque ou mieux sur ses éthers oxydes, on obtient l'éthoxynaphtolcamphre $C^{23}H^{26}O^2$ qui fond à 100° et cristallise en prismes hexagonaux. Son pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = + 121°13$. Par réduction, il donne un corps analogue au benzylcamphre et qui fond à 112° et dont le pouvoir rotatoire $(\alpha)_D$z 52°,8. On a préparé de la même façon le méthylnaphtolcamphre fusion 78° $(\alpha)_D = + 119°86$.

— Action de la bromacétophénone sur l'acétylacétone sodée. Note de M. March.

Par l'action de la bromocétophénone à froid, puis à chaud sur l'acétylacétone sodée, on obtient la tricétone $(CH^3 - CO)^2 = CH - CH^2 - CO - C^6H^5$ qui est le diacétylbenzoylméthane. Cristaux incolores fusibles à 57-58°. Composé cuivrique fondant à 219-220° au bloc Moquesme. Par l'action de la soude, elle donne l'acétophénonacétone qui fond à 185-190° pour 30 millimètres et de l'acide acétique, la semicarbazone fusible à 262-264°, la phénylhydrazone fond à 87-88°.

— Action de l'hydrogène sulfuré sur l'acétylacétone. Note de M. Leteur.

Un courant d'hydrogène sulfuré passant dans une solution chlorhydrique d'acétylacétone donne au bout de 20 heures un composé cristallisé en prismes circulaires tricliniques, fusible à 162-163°5. Sa composition est représentée par la formule $C^5H^8S^2$ qu'il faut doubler d'après le poids moléculaire fourni par la cryoscopie.

— Influence du fluorure de sodium dans la saccharification, par la seminose des hydrates de carbone contenus dans les albumines cornées des graines de légumineuses. Note de M. Herissey.

Le fluorure de sodium exerce une influence favorable dans la digestion par la seminase, des hydrates de carbone des albumens cornés ; il joue non seulement le rôle d'antiseptique mais rend plus rapide la saccharification qui se poursuit très loin. Rappelons que notre collaborateur, M. Effront, a, il y a déjà longtemps, publié dans le *Moniteur scientifique*, plusieurs mémoires sur l'action de l'acide fluorhydrique et du fluorure de sodium dans la fermentation alcoolique.

— Sur les centrosomes épithéliaux. Note de M. P. Vignon.

— Observations sur la racine des cryptogames vasculaires. Note de M. Chauveaud.

— Sur la végétation du nostoc punctiforme en présence des différents hydrates de carbone. Note de M. Bouilhac.

— Généralité de la fixation des métaux sur la paroi cellulaire Note de M. Devaux.

— Sur les données optiques relatives à la macle du péricline. Note de MM. Pearce et Duparc.

— Sur la présence du dévonien à « Calceola Sandalina » dans le Sahara occidental (Gourara, archipel Touatien). Note de M. Flamand.

— Action des courants de haute fréquence sur la sécrétion urinaire. Renseignements fournis par l'analyse chimique. Note de MM. Denoyés, Martre et Rouvière.

— Passage de l'oxyde de carbone de la mère au fœtus. Note de M. Nicloux.

— Hérédité cellulaire. Note de MM. Charrin et Delamare.

— Sur une réaction des eaux pures. Note de M. Causse.

L'eau pure recolore la solution sulfureuse de violet cristallisé.

— M. Landolph adresse une note ayant pour titre : « Nouvelle méthode analytique pour l'analyse des sucs gastriques. Dosage du chlore par la craie sodée ; classification nouvelle.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-CINQUIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XV[e] — II[e] PARTIE

Livraison 717 — SEPTEMBRE — Année 1901

LES PRODUITS CHIMIQUES A L'EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1900 (1)

Par MM. **P. Gloess** et **R. Bernard**

(*Suite*)

Exposition Nationale

VII. — Industrie de la distillation du goudron de houille

La maison *Brigonnet père et fils et Gaubert* (15, rue du Landy, La Plaine-Saint-Denis, Seine) expose des produits chimiques dérivés du goudron de houille (benzine, toluène, aniline, etc.) des sels ammoniacaux, des sels de manganèse, du chloroforme et des chlorures de méthyle et d'éthyle, etc. Cette maison a été fondée en 1822. Elle a été la première en France qui se soit occupée, dès 1858, de la fabrication industrielle de l'aniline et, en 1860, de celle du chlorure de benzyle, de l'alcool benzylique, de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide benzoïque de synthèse. A ces fabrications elle a joint successivement celle des divers hydrocarbures contenus dans le benzol brut (benzine pure cristallisable et toluène pur notamment), celle de la toluidine et de ses sels, et celle des nitrobenzènes, du nitrotoluène et de la nitronaphtaline. En 1873, elle a appliqué le vide à la rectification de l'aniline, de la méthylaniline et du chlorure de benzyle et a réussi ainsi à abaisser suffisamment le point d'ébullition de ces produits pour en permettre la distillation par chauffage à la vapeur d'eau. Elle supprimait par suite le danger du chauffage à feu nu, évitait la résinification des amines et soustrayait les ouvriers aux émanations toxiques des vapeurs d'aniline.

En 1878, elle a installé la fabrication du chlorhydrate d'ammoniaque et du chlorure de méthyle par décomposition du chlorhydrate de triméthylamine par le procédé du Prof. Vincent. Elle a été la première à fabriquer à cette époque, alors qu'on ne connaissait pas encore le méthylène pur, la diméthylaniline pure, exempte de monométhylaniline et à point d'ébullition fixe.

Enfin en 1888, elle a monté la fabrication industrielle de la méthylacétanilide $C^6H^5 - Az \begin{cases} COCH^3 \\ CH^3 \end{cases}$ qui, sous le nom d'exalgine, est fort employée, comme succédané de l'antipyrine. A côté de ces fabrications principales, la maison Brigonnet père et fils et Gaubert s'occupe également de la fabrication des sels ammoniacaux (nitrate, chlorhydrate et sulfate), du carbonate, du sulfate et du résinate de manganèse, des chlorures de baryum, d'éthyle et de méthyle, des bromures d'éthyle et de méthyle, du chloroforme, du salicylate de méthyle, de l'essence de Niobé (benzoate de méthyle) de l'essence de Mirbane (nitrobenzine) de l'acétanilide, des noirs à l'alcool pour vernis, du bleu Landy pour laine, du clarol (noir pur, exempt de phosphate de chaux, pour la décoloration des vins et de la corne torréfiée pour engrais. Son usine occupe 70 ouvriers. Sa production de vapeur est de 150 chevaux, sa force motrice de 55 chevaux répartis dans six moteurs. Son chiffre d'affaires annuel varie entre 1 000 000 et 1 200 000 francs.

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, janvier 1901, p. 5 ; février 1901, p. 65 ; mai 1901, p. 289; juin 1901, p. 353.

Elle a reçu de nombreuses récompenses aux Expositions, notamment : « une médaille d'argent à celle de Paris, 1889, pour ses appareils à distillation dans le vide, et une médaille d'argent (Paris, 1878), une médaille d'or (Paris, 1889) deux grands prix (Lyon, 1894, et Anvers, 1894) et un diplôme d'honneur (Bruxelles, 1897) pour ses produits. Elle a été hors concours et membre du jury à l'Exposition universelle de Paris, 1900.

La *Compagnie parisienne des Asphaltes* (96, rue d'Hauteville, Paris) exposait des produits immédiats et des produits dérivés de la distillation du goudron de houille (huile légère, essence 0 à 120, essence 120 à 160, essence 22° Bé, essence 14° Bé, huile moyenne, huile lourde pour créosotage, huile anthracénique, benzine cristallisable, benzol 90 %, benzol 50 %, toluène, benzine 90 %, benzine lourde, benzine à détacher, benzine à dissolution, acide phénique brut, acide phénique blanc, acide crésylique crésophényl (désinfectant), huile pour récupération du benzol des fours à coke, huile à démouler, huile pour extracteurs à gaz, anthracène en pâte, anthracène 40 %, naphtaline brute, naphtaline grise, huile pour créosotage, créolignite (pour conserver le bois), huile pour urinoirs, anthracène pur, naphtaline sublimée, naphtaline poudre blanche, naphtaline cristallisée, naphtaline billes, brais, bitume factice, mastic pour joints (inattaquable aux acides). Eau ammoniacale, sulfate d'ammoniaque, vernis noir, vernis anti-incrustant, gazine (carbure pour l'enrichissement du gaz) et asphaltine (couleurs vernissées). Cette société a pris la suite, en 1879, de la Société française des Asphaltes. Elle ne s'occupait au début que des travaux d'asphalte. En 1880, elle entreprit la distillation des goudrons de gaz et créa à cet effet une usine spéciale à Pantin, complètement distincte de celle qu'elle possède à Paris, rue d'Alésia, qui possède le monopole de l entretien des bitumes et des trottoirs de cinq arrondissements de Paris. L'industrie des goudrons prenant un essor de plus en plus grand, une seconde usine fut créée, en 1891, à Montargis, dans une situation exceptionnelle : à la jonction de trois canaux et de deux compagnies de chemins de fer.

Cette usine possède une gare d'eau où sont déchargés les goudrons transportés des divers points de la France dans des bateaux-citernes (au nombre de six) et est raccordée au chemin de fer, ce qui lui permet de recevoir également les goudrons par wagons-citernes. Les deux usines de Pantin et de Montargis distillent annuellement 12 000 tonnes de goudrons Ce chiffre pourrait être dépassé au besoin et porté à 20 000 tonnes. Elles produisent d'autre part annuellement 200 tonnes de naphtaline. La Compagnie parisienne des Asphaltes a reçu de nombreuses récompenses aux Expositions et notamment : trois médailles d'argent aux Expositions universelles, Paris, 1889 (2e classe), Paris, 1900 (1re classe), et deux médailles d'or (Exposition internationale des Arts industriels, Paris, 1890. Exposition de Bordeaux, 1895).

La *Compagnie Parisienne d'éclairage et de chauffage par le gaz* (6, rue Condorcet, Paris), exposait des huiles lourdes, du brai, du benzol, du sulfate d ammoniaque, des matières d'épuration du gaz d'éclairage, du graphite et des briquettes. Elle était hors concours.

La maison *P. Courtois* (40 et 42, avenue de Paris, Villejuif) exposait divers dérivés du goudron de houille. Elle a obtenu une mention honorable.

La maison *J. Lassailly et E. Bichebois* (33, rue Camille Desmoulins, Issy-les-Moulineaux, Seine) exposait des goudrons de houille, des produits de distillation du goudron, des peintures à base de goudron, de l'asphalte, des brais et du bitume.

Cette maison, fondée en 1865 par M. Bourgeois, était destinée, à l'origine, à la fabrication du bitume Par suite de la concurrence de l'asphalte naturel et d'une mauvaise gestion, cette affaire était complètement tombée lorsqu'elle fut reprise, en 1892, par MM. Lassailly et Bichebois. En attendant de pouvoir relever l'affaire bitume, ils ont cherché à développer la distillation du goudron de houille. Ils ont obtenu dans cette voie d'excellents résultats et leur chiffre d'affaires qui n'était que de 144 000 francs en 1892-93, a atteint, en 1899-1900 : 767 000 francs. Ils s'occupent actuellement de la fabrication des produits suivants :

1° Produits bruts de la distillation du goudron de houille huiles légères, huiles lourdes, naphtaline, anthracène, brais divers, etc.) ; 2° dérivés directs de ces produits bruts (benzols, phénols, etc.) ; 3° Produits obtenus en dissolvant les précédents ou les mélangeant à d'autres matières (mastics, bitumes, peinture à base de goudron, etc)

Par suite des agrandissements apportés à son installation la maison Lassailly et Bichebois sera à même de porter sa consommation annuelle de goudron du chiffre actuel de 5 000 tonnes à 9 000 tonnes. Sa production actuelle est de 100 tonnes d'huiles légères, de 950 tonnes d huiles lourdes épurées, de 350 tonnes de naphtaline brute, de 30 tonnes d'anthracène de 3 300 tonnes de brai, de 120 000 kilogrammes de crésiline et de 1 500 tonnes de bitumes pour dallages.

Depuis l'Exposition de Paris, 1867, où elle avait obtenu une médaille de bronze, la maison Lassailly et Bichebois n'avait pas exposé. Elle vient d'obtenir le rappel de sa médaille de bronze de 1867.

VIII. — Produits chimiques minéraux, spécialement destinés aux usages techniques.

La Compagnie Parisienne de matériel hygiénique et eaux gazeuses (52, avenue Daumesnil, Paris et Bapeaume-les Rouen) exposait de l'acide carbonique liquide. Elle a obtenu une médaille d'argent pour son exposition.

La Société Industrielle d'Aiguillon (Lot-et-Garonne) exposait de l'acide carbonique liquide.

La maison *Henri Bardot* (274, rue Lecourbe, et 19, passage Duranton, Paris) exposait de l'ammoniaque anhydre, des sels ammoniacaux raffinés, du protochlorure et du bi-chlorure d'étain, du sublimé corrosif, du sulfate de mercure et autres sels de mercure, des arséniates de potasse et de soude, du chlorhydrate d'ammoniaque et du manganèse pour piles.

Cette Maison a obtenu une médaille d'argent à l'Exposition universelle de Bruxelles, 1897, et deux médailles d'or à celle de Paris, 1900.

La Compagnie des produits oxygénés (84, avenue de la République, Aubervilliers) exposait des produits barytiques et oxygénés, des eaux oxygénées industrielles, de l'eau oxygénée médicinale chimiquement pure, de l'ozogénol, du bioxyde de baryum, de la baryte caustique de la baryte hydratée et du blanc fixe. Cette maison, fondée en 1880 à Montreuil-sous-Bois, par M. Pelgrain, a été une des premières en France à fabriquer industriellement l'eau oxygénée. Jusqu'en 1888, elle fut tributaire de l'Allemagne pour le bioxyde de baryum qui lui était nécessaire. Elle avait bien essayé, de 1886 à 1888, de monter industriellement la fabrication de ce produit, mais tous ses efforts avaient été sans résultat. En présence de cet insuccès, elle s'associa alors avec la maison Bloche, fondée en 1886, par M. Albert Bloche, ingénieur des mines et ancien directeur de l'usine de Montreuil-sous-Bois, qui, depuis la fin de 1886, fabriquait à Saint-Félix, dans l'Oise, du bioxyde de baryum.

Depuis lors, la prospérité de la maison Bloche et Pelgrain n'a fait que s'affirmer de plus en plus, d'années en années, et, en 1895, l'usine de Saint-Félix étant devenue trop petite, MM. Bloche et Cie construisirent la splendide usine qu'ils exploitent actuellement à Aubervilliers. Cette usine située à Aubervilliers, près des Quatre Chemins, est à un quart d'heure des lignes de chemins de fer du Nord et de l'Est, et du bassin de la Villette. Elle a une superficie de 3000 mètres carrés entièrement couverts. Son personnel se compose d'un directeur ingénieur chimiste, d'un chimiste spécialement chargé de la préparation des produits barytiques, d'un contre-maitre, d'un mécanicien, d'un directeur commercial et de six employés de bureau. La production annuelle est de 900 000 à 1 000 000 kilogrammes de nitrate de baryte, 500 000 à 600 000 kilogrammes de bioxyde de baryum, 100 000 à 120 000 kilogrammes d'eau oxygénée, 400 000 à 500 000 kilogrammes de sulfate de baryte, 130 000 à 150 000 kilogrammes d'acide nitrique, etc.

A côté de l'usine d'Aubervilliers, la maison Bloche et Cie possède encore une usine d'eau oxygénée, fondée en 1890 à Vicenta (Italie), en collaboration avec M. Magni, un atelier d'eau oxygénée, fondé en 1894 à Lyon, en association avec MM. Bouchard et fils, une fabrique d'eau oxygénée à Zofingen (Suisse), fondée en 1897, en association avec M. Siegfried, et une fabrique d'eau oxygénée fondée en 1888, à New-York.

La maison Bloche et Pelgrain a obtenu de nombreuses récompenses aux expositions et, notamment, deux médailles de bronze (Paris, 1899) ; trois médailles d'argent (Lyon, 1894 ; Bruxelles, 1897, et Paris 1900) et un diplôme d'exposant (Moscou, 1901).

La maison *Eycken et Leroy* (17, rue Faidherbe, Paris) exposait de l'eau oxygénée et des sels de baryum.

La maison *E. Sellier et L. Beaudet* (37, rue Notre-Dame-de-Nazareth, Paris) exposait des colles, des gélatines, de l'eau oxygénée et des silicates de soude et de potasse.

Cette maison qui a porté successivement les noms de A. Porlier, Viol et Duflot, Cadet et Cie, et enfin Sellier et Beaudet, exploite une usine à Fontenay-sous-Bois.

Cette usine, qui est l'une des premières en France qui ait fabriqué de l'eau oxygénée, produit journellement 3 000 kilogrammes de ce produit, et 10 000 kilogrammes de silicate liquide. Elle livre au commerce l'eau oxygénée à 10, 12 et 20 volumes.

Ce produit trouve son emploi dans le blanchiment des chapeaux de paille, des plumes, des boutons, des dominos, des éventails, des chapelets, des cheveux, des laines, des soies et des morues, dans la décoloration des vins et des jus sucrés et dans la pratique antiseptique. Quant aux silicates, ils trouvent leur emploi dans la silicatisation des calcaires, et la fabrication des pierres artificielles, dans la conservation des sculptures, dans la conservation des œufs, dans la fabrication du papier à calquer, et dans la pratique chirurgicale pour le pansement et la consolidation des fractures. Ils sont également très employés pour rendre incombustibles les peintures, les tentures et les robes de théâtre. MM. Sellier et Beaudet ont obtenu une médaille de bronze.

La maison *Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud et Marnas* (Lyon, Rhône) exposait des silicates de potasse et de soude.

La maison *L. Bourdeau* (21, rue Jeanne Hachette, Ivry-sur-Seine) exposait de l'acide fluorhydrique, de l'acide hydrofluosilicique, des fluorures d'ammonium et de sodium, des produits chimiques pour la verrerie, la cristallerie et la faïencerie, de la pierre à fusil pour la fabrication des meules artificielles et des oxydes métalliques pour vitraux. Cette maison a été fondée en 1898, par M. Léon Bourdeau, ancien directeur d'usine. L'usine qu'elle exploite à Ivry-sur-Seine occupe une superficie de 2 000 mètres carrés avec une force motrice de 25 chevaux. La maison Bourdeau exposait pour la première fois à l'Exposition Universelle de 1900. Elle y a obtenu une médaille d'argent.

M. Arthus Baroux (60, route de Flandre, Pantin) exposait de l'extrait d'eau de javelle. Ce produit est fabriqué par lui depuis une dizaine d'années. D'après les travaux faits en 1893 par MM. Chamberland et Fernbach de l'Institut Pasteur ce produit se recommande non seulement pour le blanchiment, mais encore pour la désinfection des locaux. Son emploi est simple et consiste à les laver avec de l'extrait additionné de son poids d'eau. Il a été adopté récemment par les grandes Compagnies de chemin de fer pour la désinfection des wagons, et par les abattoirs de la Villette pour la désinfection du marché aux bestiaux. M. Baroux a obtenu pour son produit deux médailles (en 1875 et en 1895).

La maison *Cotelle et Dégosses*, Ponthierry (Seine-et-Marne), exposait de l'extrait d'eau de javelle.

Cette maison, fondée en 1860 par M. Cotelle, a été la première à livrer au commerce, en 1873, de l'extrait d'eau de javelle. L'excellente qualité du produit qu'elle fabriquait lui acquit rapidement une grande renommée, et sa production, qui n'était que de 52 000 kilogrammes d'extrait à 35-40° chlorométriques en 1873, s'est élevée en 1900, à 2 200 000 kilogrammes. Composé uniquement de chlorure, de sulfate et d'hypochlorite de sodium en solution aqueuse, et exempt par suite de toute trace d'alcali libre, l'extrait d'eau de Javelle Cotelle n'exerce aucune action destructive sur le linge, et doit, par suite, être préféré aux eaux de javelle concentrées, qui renferment parfois jusqu'à 2 °/₀ d'alcali libre.

MM. Cotelle et Dégosses occupent dans leur usine 25 ouvriers. Ils ont obtenu une mention honorable pour leur exposition.

La maison *Iatowski et Loiseau* (3, boulevard de Pont-Guillon, Poitiers) exposait de la lessive, « La Violette », et de la teinture domestique, « La Bengaline ». Elle a obtenu le rappel de sa mention honorable de 1889.

La maison *Edmond Lenglet* (68-70, route d'Albert, Amiens) exposait de la teinture minérale pour teinture de chapeaux de feutre et papeterie. Elle a obtenu une mention honorable pour son exposition.

La maison *Raoul Poulet* (Poitiers, Vienne) exposait des lessives. Elle a obtenu une mention honorable.

La maison *F. Michaud Labarre* (39, route de Fontenay, Montreuil-sous-Bois) expose des sulfites, des bisulfites, des hyposulfites, du sulfure de sodium, des barèges ou foie de soufre, et de l'orpin ou arsenic rouge. Cette maison, fondée en 1871 par M. Labarre à Montreuil, rue de Paris, a été transférée en 1876, route de Fontenay, où elle est située aujourd'hui.

Elle fut la première en France à fabriquer industriellement les bisulfites et à faire adopter ce produit par l'industrie sucrière.

Après avoir été gérée pendant quelques années par M. Labarre, la maison passa sous la direction de son gendre, M. Michaud, qui l'agrandit considérablement en y introduisant la fabrication des sulfures de Barège et de l'hyposulfite de soude, et, en 1898, celle des poix et des cires diverses. Tout récemment enfin, M. Michaud s'est adjoint comme associé M. G. Bascourret, pharmacien de 1re classe et chimiste, dont les connaissances spéciales vont permettre à la maison de prendre encore de l'extension dans la série des produits pharmaceutiques. L'usine de la maison Michaud-Labarre, située à Montreuil-sous-Bois, 31 et 41, route de Fontenay, occupe une superficie de 12 000 mètres carrés de terrain. Son personnel se compose de 26 employés et de 60 ouvriers. Les matières premières qu'elle emploie sont le soufre, les sels de soude, la chaux, l'alumine, la potasse, l'acide sulfurique, l'arsenic, les colles et les gélatines. Elle fabrique avec ces produits l'acide sulfureux, les sulfites et bisulfites de soude, de chaux, d'alumine et de potasse, le métabisulfite de potasse, l'hyposulfite de soude industriel photographique, les sulfures de sodium, les Barèges ou foies de soufre, l'orpin ou arsenic rouge, les produits œnologiques et autres servant à la clarification, à la conservation et au traitement des vins, bières et autres boissons fermentées, les mèches soufrées, les cires et les poix.

Ces produits sont vendus en France et à l'étranger.

La force motrice nécessaire à leur fabrication est produite par deux chaudières à vapeur de 1 250 mètres carrés de surface de chauffe, et par plusieurs moteurs.

La maison Michaud-Labarre a obtenu de nombreuses récompenses dans les expositions, et notamment deux médailles d'or (Paris, 1878, et Paris, 1889). Elle a été hors concours à l'Exposition de Rouen de 1896, et membre du jury à celle de Bordeaux, 1895, et de Bruxelles, 1897. M. Michaud est chevalier de la Légion d'honneur et officier de l'instruction publique.

La maison *Eycken et Leroy* (17, rue Faidherbe, Lille) exposait des bisulfites de chaux et de soude, du métasulfite de potasse et du sulfure pour Barèges.

La maison *Mante, Lègre et Cie* (8, rue de l'Arsenal, Marseille) exposait des sulfites divers.

La Société marseillaise du sulfure de carbone (ancienne maison Deiss, aux Chartreux, Marseille) exposait du sulfure de carbone et des sulfocarbonates. Elle a obtenu le rappel de sa médaille d'or de 1889.

La maison *Henri Bardot* (271, rue Lecourbe, et 19, passage Duranton, Paris) exposait du proto et du bichlorure d'étain, du calomel, du sublimé corrosif, du précipité rouge, de l'arséniate et du sulfate de mercure, des arséniates de potasse et de soude, des sels de baryte et de strontiane, et du manganèse pour piles.

Cette maison a obtenu une médaille d'argent à l'Exposition Universelle de Bruxelles de 1897, et une médaille d'or à celle de Paris, 1900.

La Société Générale de Teinture et Produits chimiques de Lyon-Charpennes, ancienne maison *Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud et Marnas* (15, route de Vaulx) exposait des sels et produits divers dérivés de l'antimoine, des dérivés de l'étain, des phosphates de soude et de potasse, et des dérivés barytiques. Cette maison possède une usine à Lyon pour la fabrication des produits chimiques, et une usine à Brioude pour la métallurgie de l'antimoine. Elle a obtenu une médaille d'argent, alors que l'attribution d'un grand prix était le minimum que l'on pût accorder à une maison de cette ancienneté et de cette importance.

La maison *Eycken et Leroy* (17, rue Faidherbe, Lille) exposait des sulfates de soude d'alumine et de potasse. Cette maison exploite une usine à Wasquehal. Elle a obtenu une médaille de bronze.

La maison *Mante, Lègre et Cie* (8, rue de l'Arsenal, Marseille) exposait des sels d'aluminium et de l'alumine. Elle a obtenu le rappel de sa médaille d'or de 1889.

La maison *Veuve P. Moreau et A. Voituriez* (Saint-André-les-Lille) exposait des sulfates divers. Elle a obtenu une médaille d'or.

La maison *Pierre Linet* (7, boulevard Magenta, Paris) exposait des sulfates de cuivre, de nickel et de zinc, des phosphates de soude et d'ammonium, du nitrate de cuivre, de l'oxyde de cuivre noir, du cuivre cément, une bouillie cuprique, du nitrate de sodium. Elle a obtenu une médaille d'argent de collaborateur et la croix du mérite agricole pour son chef de laboratoire.

La maison *Expert-Bezançon et Cie* (187, rue du Château-des-Rentiers, Paris) exposait du nitrate de soude. Cette maison exploite des usines à Paris et à Lille. Elle faisait partie du jury de la classe 87 à l'Exposition Universelle de 1900.

La maison *J. Antoine Thibault* (95, rue de Flandre, Paris) exposait du nitrite de soude, de la mine orange, du minium de plomb, du mastic au minium et de la litharge. Cette Maison possède deux usines situées, 95, rue de Flandre et à Villers-Saint-Sépulcre (Oise). Elle exposait pour la première fois et a obtenu une médaille d'argent.

La maison *Jean, A. Trillat* (3, rue Franklin, Paris) exposait des produits chimiques divers. Elle a obtenu une médaille d'or.

La maison *Darrasse frères et Landrin* (13, rue Pavée au Marais, Paris) exposait des produits chimiques divers et des produits pharmaceutiques. Elle a obtenu une médaille d'argent (Paris, 1867), deux médailles d'or (Paris, 1878 et 1889), et une médaille de mérite (Vienne, 1873).

La maison *Delval et Pascalis* (5, rue Chapon, Paris) exposait des produits spéciaux pour la dorure, l'argenture, le nickelage, la galvanoplastie et l'électricité. Elle a été fondée en 1845 par Alfred Roseleur, l'un des créateurs de l'industrie électrolytique. Cédée ensuite à M. A. de Plazanet, elle a été exploitée par ce dernier jusqu'en 1881, puis reprise à cette époque par MM. Delval et Pascalis, ingénieurs des Ecoles Centrale et Polytechnique. La spécialité de la maison Delval et Pascalis est la fabrication des produits et de l'outillage servant aux dépôts métalliques par voie humide (dorure, argenture, galvanoplastie, nickelage et opérations accessoires).

Son usine est située à Saint-Denis, 5, route d'Aubervilliers. On y fabrique de l'acide nitrique, les sels de cuivre, de nickel, de zinc, d'étain, d'or, d'argent, de platine, etc., des produits purs pour laboratoires, et des préparations spéciales et du matériel utilisé pour le polissage industrie sœur du nickelage. On s'y applique en outre à perfectionner les procédés en cours et à en trouver de nouveaux.

Parmi les nombreuses questions étudiées par les successeurs de M. Roseleur, nous citerons notamment : 1° l'adaptation spéciale des appareils de mesure et de réglage du courant électrique, permettant l'emploi des machines dynamos dans tous les cas où, jusqu'ici, les piles étaient utilisées, et introduisant une précision mathématique dans ces opérations conduites auparavant par tâtonnement ; 2° l'étude approfondie de la question du zingage ou galvanisation par voie humide à l'aide du courant électrique, et réalisation d'un procédé mis en pratique, avec plein succès dans les usines de la Gallia à Suresnes, et d'Escaut et Meuse à Anzin (qui s'occupent de la galvanisation des tubes de chaudières marines) ; 3° le perfectionnement des appareils mécaniques pour dépôts électro-métalliques sur menus objets avec polissage simultané, et l'adaptation à ces

appareils d'un dispositif breveté, commutateur distributeur de courant, permettant de ne mettre en circuit que les conducteurs momentanément en contact avec les objets et entraînant par suite une économie considérable de courant, de bain et d'usure de matériel, et une plus grande rapidité d'exécution ; 4° l'étude sans cesse poursuivie des réactions dont la cuve électrolytique est le siège qui a permis de réaliser, d'une façon courante, des dépôts à épaisseur de la plupart des métaux (argent or, nickel, etc).

La maison Delval et Pascalis a reçu de nombreuses récompenses aux Expositions, et notamment deux médailles de bronze (Londres, 1862, Vienne, 1878); cinq médailles d'argent (Besançon, 1860 ; Le Havre, 1868 ; Lyon, 1873 ; Paris, 1878) (Produits chimiques) et trois médailles d'or (Paris, 1878 (électricité) ; Paris, 1900 (produits chimiques) ; Paris, 1900 (électricité). Elle a été hors concours et membre du jury à l'Exposition Universelle de 1889.

L'usine de l'*Administration des mines de Bouxwiller* (Laneuveville, près Nancy) exposait du ferrocyanure de potassium, du cyanure de potassium, du cyanure de sodium, du bleu de Paris, du permanganate de potassium et des sulfocyanures. Cette usine a été fondée en 1871, pour la fabrication du prussiate de potasse, du cyanure blanc et du bleu de Prusse. Depuis 1897, elle fabrique également le permanganate de potassium. Elle a obtenu une médaille d'or à l'Exposition Universelle de Paris 1900.

La manufacture de produits chimiques pour les Arts et l'Industrie, Maurice Tétart (21, quai des Grésillons, Gennevilliers, Seine) expose du cyanure de potassium. Cette usine, fondée par M. Maurice Tétart, s'occupe depuis de nombreuses années de la fabrication du cyanure de potassium ; mais, elle n'a pris de l'importance que depuis cinq ans environ. Elle fabrique actuellement, sous l'habile direction de M. Tétart et de son chimiste, M. Reynaud, le cyanure de potassium par deux procédés, à savoir : 1° par l'ancienne réaction du sodium sur le ferrocyanure de potassium et 2° par synthèse. Elle exporte ses produits aux mines d'or d'Australie et d'Amérique. Avant la guerre sud-africaine, elle livrait également du cyanure de potassium aux mines d'or du Transvaal. Elle a obtenu une médaille d'argent à l'Exposition Universelle de Paris, 1900.

IX. — Produits chimiques organiques spécialement destinés aux usages techniques

La maison *G. Chalmel* (32, avenue Daumesnil, Paris) exposait de l'alcool carburé pour l'éclairage et la force motrice.

Cette maison, qui s'occupe, depuis un demi-siècle, de la fabrication des vernis à l'alcool, a songé dans ces dernières années à faire adopter en France l'alcool comme agent de chauffage et d'éclairage et comme moteur. Elle s'est, par suite, livrée à une enquête approfondie au point de vue de ses applications en Allemagne, enquête qui lui a permis de s'assurer que l'emploi de l'alcool était sinon préférable, du moins tout aussi avantageux que celui de la généralité des agents similaires. Employé comme mode de chauffage, il a permis d'amener un litre d'eau à l'ébullition en 8 à 9 minutes avec un consommation de 35 à 40 grammes d alcool à 90°, c'est-à-dire avec une dépense de 3 centimes à 3 centimes et demi. Employé pour l'éclairage, il est indispensable de communiquer à l'alcool par un artifice le pouvoir éclairant qui lui manque. A cet effet, deux procédés peuvent être employés. On peut soit mélanger à l'alcool des hydrocarbures aromatiques, soit brûler les vapeurs d'alcool dans un bec à incandescence avec manchon.

Enfin, employé comme moteur il présente sur le pétrole l'énorme avantage de ne pas provoquer d'émanations désagréables. La consommation d'alcool moteur est en moyenne de 50 centilitres d'alcool à 90° par cheval-heure. Actuellement, l'alcool n est encore que peu employé par l'industrie française, mais il est à prévoir que lorsque les industriels et le public en général se seront bien rendu compte des énormes avantages qu'il présente son emploi deviendra extrêmement répandu.

M. Chalmel a obtenu, depuis 1855, trois médailles de bronze (Paris, 1855 ; Paris, 1867 ; Londres. 1851), quatre médailles d'argent (Paris, 1878 et 1889 ; Vienne, 1873 ; Amsterdam, 1883), un diplôme d'honneur (Bruxelles, 1897) et une médaille d'or (Paris, 1900). Il était hors concours et membre du Comité d'admission à l'Exposition de Chicago de 1893.

La maison *Veuve P. Moreau et A. Voituriez* (Saint-André-lès-Lille) exposait de l'alcool et des dérivés de l'alcool.

La maison *Christen Olsen* (193 et 195, avenue de Paris, La Plaine Saint-Denis) exposait de l'alcool extra-neutre ozonifié, de l'alcool chimiquement pur, de l'alcool absolu, des alcools amyliques, isobutyliques et propyliques, de l'acétate d'amyle, de l'éther sulfurique, et des collodions, pour la photographie et l'industrie, à base d'alcool éther, de méthylène, d'acétate d'amyle et d'acide acétique cristallisable (acétocelloïdine). Elle a obtenu une médaille d'argent.

La maison *Veuve Ch. Dècle et Cie* (Rocourt, Saint-Quentin) exposait de l'alcool pour la dénaturation. Elle a obtenu le rappel de sa médaille d'or de 1889.

La maison *François Dufour*, 122, rue de Lagny, Montreuil-sous-Bois, exposait de l'alcool dénaturé. Elle a obtenu une médaille de bronze.

La maison *Godement et Cie* (34, rue Richer, Paris) exposait de l'alcool thymique. Elle a obtenu une mention honorable.

La maison *Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud et Marnas* (Lyon, Rhône) exposait de l'acide oxalique et des oxalates.

La maison *Eycken et Leroy*, 17, rue Faidherbe, Lille, exposait de l'acide oxalique et des oxalates, de l'acide acétique, et des acétates d'alumine et d'ammoniaque.

La maison *Veuve P. Moreau et A. Voituriez* (Saint-André-les-Lilles) exposait des acétates.

La maison *Doix-Mulaton et Wolf* (Villeurbanne, Rhône) exposait de l'acide tartrique et de l'acide citrique. Cette maison a été fondée par M. Mulaton qui la céda par la suite à MM. Doix-Mulaton et Wolf, ses parents. M. Mulaton fut le premier à fabriquer l'acide citrique en France et il améliora notablement la qualité de l'acide tartrique qu'il fabriquait par ses procédés d'évaporation des liqueurs dans le vide. La maison Doix-Mulaton et Wolf a reçu de nombreuses récompenses aux expositions et notamment une médaille d'argent, Paris, 1878, une médaille de mérite (Vienne, 1873) et deux médailles d'or (Paris, 1889, et Paris, 1900).

La maison *Mante, Lègre et Cie* (8, rue de l'Arsenal, Marseille) exposait de l'acide tartrique, de la crème de tartre, du sel de seignette, des tartrates de potasse de soude et de chaux, de l'acide citrique et des citrates divers.

La maison *Auguste Martignier* à Agde (Hérault) exposait des acides tartrique et citrique.

Cette maison a été fondée à Montpellier en 1863, par Joseph Vidal pour la fabrication exclusive de l'acide tartrique. Reprise en 1889 par M. A. Martignier, celui-ci joignit à sa fabrication celle de la crème de tartre. En 1891, il créa l'usine d'Agde et y monta la fabrication de l'acide citrique, et enfin, en 1896, l'usine de Montpellier étant devenue insuffisante, il la supprima tout en faisant subir à son usine d'Agde des agrandissements considérables.

Pour donner une idée de l'extension donnée à cette usine, il suffira de comparer les chiffres de sa production en 1889 et en 1899.

En 1889, elle produisait mensuellement 4 000 kilogrammes d'acide tartrique d'une valeur de 14 000 francs, et son personnel composé de 13 ouvriers touchait un salaire mensuel de 1 000 francs.

Par contre, en 1899 elle occupait un personnel de 250 ouvriers touchant un salaire mensuel de 30 000 francs et sa production mensuelle était de :

50 000 kilogrammes d'acide tartrique d'une valeur de 125 000 francs ;
150 000 » de crème de tartre d'une valeur de 270 000 francs ;
40 000 » d'acide citrique d'une valeur de 130 000 francs ;

soit un total annuel de 2 880 000 kilogrammes de produits fabriqués d'une valeur de 6 300 000 francs.

On peut également se rendre compte de l'importance prise par cette maison en comparant les quantités exportées en 1889 et en 1899.

	1889	1899
Crème de tartre.	1 564 125 kilogrammes	3 600 700 kilogrammes
Acide tartrique	294 750 »	754 800 »
Acide citrique	Néant	167 900 »

L'usine Martignier emploie mensuellement 550 000 kilogrammes de tartre et de lie de vin dont les trois quarts sont fournis par la région, c'est-à-dire les départements du Gard, de l'Hérault, de l'Aude et des Pyrénées-Orientales. Le complément est fourni par l'Espagne et une partie plus minime par l'Italie.

La crème de tartre, fabriquée par des procédés spéciaux brevetés, contient 98,99 et 99,5 % de bitartrate de potasse pur. La presque totalité de cette fabrication est exportée en Angleterre, en Australie et dans les autres colonies anglaises.

L'acide tartrique est vendu sous forme de gros cristaux, petits cristaux et poudre exempte de plomb. L'acide citrique est vendu sous forme de gros cristaux garantis sans plomb.

Dans la fabrication de l'acide citrique, l'usine emploie mensuellement 100 000 litres de jus de citron concentré provenant de Sicile. Ce jus de citron de densité 1,3 contient en moyenne 400 grammes d'acide citrique par litre.

L'usine emploie aussi une petite quantité de citrate de chaux provenant également de Sicile. Il serait évidemment plus avantageux pour l'usine Martignier de n'employer pour la fabrication de l'acide citrique que du citrate de chaux. Malheureusement, ce produit, à son entrée en France, est taxé d'un droit de 7 fr. 50 par 100 kilogrammes de produit brut (ce qui correspond à environ 14 francs par 100 kilogrammes d'acide citrique), alors qu'en Angleterre et dans tous les pays étrangers le citrate de chaux entre en franchise.

Ce traitement inégal met l'usine Martignier, comme d'ailleurs les autres fabriques françaises d'acide citrique, dans un état d'infériorité sensible vis-à-vis des fabriques étrangères, et le jour

où ce droit sera supprimé, la fabrication française de l'acide citrique prendra certainement une importance plus grande.

Les résidus de la fabrication de l'acide tartrique et de la crème de tartre ont une importance relativement considérable. La production en est de 4 000 tonnes de produit sec par an. Ils sont utilisés avec profit par la viticulture.

Leur composition peut s'exprimer ainsi :

4	°/₀	d'azote organique
0,5 à 1	»	potasse
0,5 à 1	»	acide phosphorique
93 à 94	»	matière végétale transformable en humus

La maison *Appenheimer frères* (21, rue de Cléry, Paris) exposait du camphre brut.

M. *Julien Raspail* (14 et 16, rue du Temple, Paris) exposait du camphre raffiné. Il a obtenu le rappel de sa médaille d'argent de 1889.

La maison *Edmond Bourgeois jeune*, 12, boulevard Sadi-Carnot (Ivry-sur-Seine) exposait de l'albumine, de la fibrine et divers autres produits utilisés pour la clarification des vins. Elle a obtenu jusqu'à présent quatre médailles d'argent aux Expositions de Barcelone, 1888, et de Paris, 1878, 1889 et 1900.

La maison *Huyard Marmillon et Cie* (Bordeaux, Gironde) exposait des produits œnologiques. Elle était hors concours à l'Exposition Universelle de 1900.

X. — Produits d'épuration des eaux

M. *Eugène Asselin* (Saint-Denis, Seine) soumit à l'appréciation du jury un nouveau procédé d'épuration des eaux par l'aluminate de baryum. L'aluminate de baryum qui répond suivant les cas aux formules $BaOAl^2O^3$ ou $2BaOAl^2O^3$, est un corps qui, à l'inverse des autres aluminates alcalino-terreux, est parfaitement soluble dans l'eau et y cristallise avec quatre molécules d'eau. C'est sur ce fait qu'est basée la méthode d'épuration des eaux de M. Asselin. Etant donnée une dissolution d'aluminate de baryte, si on la fait agir sur des eaux ayant subi l'action de la chaux, c'est-à-dire ayant abandonné la presque totalité du carbonate de chaux qu'elles contenaient, il se forme immédiatement : des aluminates de chaux insolubles, du sulfate de baryte insoluble et du carbonate de baryum insoluble. L'eau surnageante est par suite entièrement débarrassée des sels étrangers qu'elle contenait. Il est à remarquer, en effet, que les sels de chaux donnent ici des précipités qui retiennent à la fois l'acide et la base des sels et qu'il n'y a aucune formation de sels solubles. C'est sur ce point spécial que repose principalement l'originalité du procédé.

M. Asselin était hors concours. Il avait obtenu dans de précédentes expositions une médaille d'argent, Paris, 1878, deux médailles d'or (Amsterdam, 1888, et Paris, 1889) et un diplôme d'honneur (Bruxelles, 1897). Il était commissaire-rapporteur à l'Exposition de Chicago de 1893 et hors concours, et membre du jury à celle de Barcelone en 1888. Il est, depuis 1900, officier de la Légion d'Honneur.

La maison *L. Constant et Cie* (11, rue de Neuilly, Clichy, Seine) exposait du tartriphage Constant. Ce produit très apprécié des industriels, est liquide et, par suite, d'un emploi facile. La quantité de ce produit nécessaire pour la désincrustation d'une chaudière est de 1 kilogramme par cheval-vapeur et par mois pour 12 heures de travail par jour. M. L. Constant a obtenu pour ce produit une médaille à l'Exposition Universelle de 1900.

La maison *L. Lachery*, Livry (Seine-et-Oise), exposait un nouveau désincrustant neutre pour chaudière de machines à vapeur.

Ce désincrustant, qui est connu dans le commerce sous le nom de l'« Expurgine », possède un ensemble de propriétés qui ont rapidement fixé sur lui l'attention des industriels. Mélangé à l'eau, il produit la précipitation instantanée des sels de chaux et des sels de magnésie qu'elle contient. Cette précipitation s'effectue sous forme de flocons légers n'adhérant nullement aux tôles. Elle commence à froid et devient complète vers 120° C. et sous une pression de 2 kilogrammes.

La composition de l'expurgine et la quantité de ce produit à utiliser varie avec le volume de l'eau à neutraliser et les impuretés qu'elle contient. En général, 1 litre d'expurgine suffit pour 30 000 à 40 000 litres d'eau et le coût de l'épuration ne dépasse pas 3 à 4 centimes par mètre cube d'eau.

M. *Auguste Le Normand* (14 et 18, avenue Saint-Germain, Puteaux) exposait un désincrustant, un antiincrustant et un antigalvanique.

Le désincrustant Le Normand se présente sous forme d'une poudre impalpable neutre, exempte

de toute trace de matière grasse. Introduit dans une chaudière dans la proporttion voulue, il ne s'y dissout que partiellement et, tandis que la partie dissoute opère la dissolution des dépôts et par suite la désincrustation de la chaudière, l'autre partie s'étale sur les parois de la chaudière et des tubes, y adhère et y forme une couche préservatrice qui échappe à toute carbonisation et qui empêche d'une façon absolue la formation ultérieure d'une couche de sels.

L'anti-incrustant Le Normand se présente également sous forme d'une poudre impalpable neutre. Dissous dans l'eau chaude en proportions voulues et introduit dans une chaudière par les soupapes ou les bâches d'alimentation, il empêche le sel incrustant d'adhérer aux tôles et le détermine à rester en suspension dans l'eau. Il évite ainsi toute formation de dépôts susceptibles d'être une cause d'explosion ou de perte de calorique.

Enfin, l'antigalvanique Le Normand qui se présente lui aussi sous forme d'une poudre qui, introduite dans une chaudière, y évite la production de courants électriques et prévient, d'une façon très sûre, le crachement des chaudières. Son emploi est tout à fait indispensable pour les chaudières munies de condenseurs.

Les trois produits dont nous venons de parler sont, depuis de longues années, fort appréciés des industriels. La plupart des grandes Sociétés et des grandes maisons françaises et même étrangères (la Société de constructions navales de Naples, la Société anonyme des applications de l'électricité, la Société centrale de construction de machines, la Société anonyme des établissements Cail, les établissements Weyher et Richemond notamment) les ont adoptés et s'en sont montrées généralement satisfaites. Aussi y a-t-il lieu d'être étonné que le jury de l'Exposition ait cru bien faire en n'accordant à M. Le Normand qu'une mention honorable.

XI. — Insecticides, corricides, raticides, etc.

La Compagnie française de la brillantine de A. Deleurme (17, rue Carnot, Montreuil-sous-Bois) expose des produits chimiques, industriels et horticoles, des insecticides, des produits pour le traitement de la vigne et de la mort-aux-rats. Cette maison a été fondée en 1886. Elle s'occupe de la fabrication de la « poudre nubienne » pour détacher à sec les étoffes de laine et de soie, de l'encaustique « la Perle » pour meubles, linoléum, parquets et cuirs, de « l'or inaltérable ou vernis » pour cadres, glaces, pendules, écrans, etc., de « l'or à l'eau » pour décorations, enluminures et aquarelles, de « l'émailline inaltérable » pour meubles, cadres, bicyclettes, etc., du « raticide Deleurme », de l' « insecticide foudroyant », du « topique Motte » pour la guérison des cors, du « savon spécial » pour le nettoyage des gants et des lainages, de la « brillantine française antirouille » pour nettoyer et remettre à neuf les objets en métal, de la « poudre dentifrice parfumée Deleurme », de l' « argentine Deleurme » pour argenter instantanément et solidement les objets désargentés, de la « colle Deleurme » pour recoller proprement les faïences, les cristaux, le bois, l'ivoire, la nacre, etc., et du « spécifique » contre le blanc du rosier, les pucerons et les chenilles des jardins. L'excellente qualité de ces divers produits ont valu, à M. Deleurme, soixante-trois médailles dans les concours et les Expositions. Nous mentionnerons, entre autres, quatre médailles d'argent (Paris, 1887 et 1888 ; Marseille, 1888 ; Cette, 1888) et une médaille d'or (Nîmes, 1888).

La maison *L. Constant et Cie* exposait l'insecticide Constant. Ce produit se recommande pour la destruction radicale des chenilles, des pucerons, des limaçons, des larves et en un mot de tous les parasites de l'agriculture, de l'arboriculture, de la viticulture et de la culture maraîchère.

Camille Léon (17, 19, rue du Cloître, Bordeaux) expose du papier collant pour détruire les mouches. Cette maison a été fondée en 1827. Elle s'occupait au début de la vente des papiers en gros. En 1894, M. Camille Léon entreprit également la préparation du papier tue-mouches. En raison de l'excellente qualité de ce produit, la demande s'en est rapidement accrue et elle est actuellement cinq fois plus forte qu'au début. M. Léon occupe pour sa fabrication 25 ouvriers et 15 ouvrières en hiver et 40 ouvriers, 60 ouvrières et de 100 à 120 jeunes filles (du 1er mars au 30 septembre).

La maison *Hyppolyte Moure* (le Carbon-Blanc, près Bordeaux) expose du papier tue-mouche. Ce papier a été inventé en 1850 par M. Hyppolyte Moure, pharmacien à Bordeaux. Grâce à ses propriétés insecticides énergiques, jointes à son innocuité absolue pour les animaux supérieurs, il fut accueilli avec faveur par le public et la demande en devint rapidement importante. M. Moure se vit par suite obligé de transporter sa fabrication dans un local spécial. Et, après quelques tâtonnements, il installa son usine de papier tue-mouches dans une vaste propriété traversée par un cours d'eau, sise au Carbon-Blanc près Bordeaux.

Constamment agrandie et améliorée, cette usine occupe actuellement une superficie de 15 mètres de large sur 70 mètres de long. Elle a deux étages et de nombreuses annexes. La force

motrice qu'elle utilise est produite par une machine à vapeur de 20 chevaux et un moulin à eau de même force. Sa production est de 100 000 feuilles de papier tue-mouches par jour. Ce papier correspond à deux types principaux : le papier Moure ordinaire et le papier Moure adhésif. Le papier Moure ordinaire s'obtient en imprégnant du papier d'extraits de certains bois exotiques et séchant à l'étuve. Le papier Moure adhésif s'obtient par contre en recouvrant des feuilles de papier d'une glu artificielle à base de résines et d'huiles. M. Hyppolyte Moure a obtenu pour son papier une mention honorable à l'Exposition de Bordeaux, 1868, deux médailles d'argent Bordeaux, 1882 et 1895) et deux médailles de bronze (Lyon, 1873 et 1894). Il a obtenu en outre deux mentions honorables aux Expositions de Paris de 1889 et de 1900.

La maison *Auguste Ravois* (2, rue de l'Evangile, Paris) exposait de l'insecticide liquide, de la poudre insecticide, du corricide et du raticide.

La maison *Louis Steiner* (Vernon, Eure) exposait de la pâte phosphorée et du tue-souris. Il a obtenu pour ses produits deux médailles à l'Exposition Universelle de 1900.

L'invention de la pâte phosphorée date de 1846. Au printemps de cette année, les champs de l'Alsace furent subitement envahis par des légions innombrables de mulots. C'est alors que M. E. Roth, pharmacien-chimiste à Strasbourg, fixa la formule de la pâte phosphorée ou « mort-aux rats » qui devait par la suite devenir une des fabrications principales de la maison Louis Steiner. Grâce aux perfectionnements successifs apportés dans le choix des matières premières et à la marche des manipulations, ce produit peut être conservé maintenant en parfait état même sous les climats les plus chauds.

Le « tue-souris » Louis Steiner est destiné à la destruction des mulots, des souris et des rongeurs de petite taille. Il se présente sous la forme de grains colorés en rouge et renfermant à l'intérieur du nitrate de strychnine.

M. *H. Ricou* (61, rue Jeanne-d'Arc, Rouen) exposait de « l'insecticide foudroyant » et du raticide « La Mystérieuse ». Ces deux produits, dont la fabrication a été imaginée par M. Ricou il y a une trentaine d'années, sont actuellement universellement connus et appréciés. L'insecticide foudroyant détruit radicalement tous les insectes nuisibles (punaises, puces, cafards, mites, fourmis, vers, chenilles, moustiques, etc.). Quant à la Mystérieuse, elle tue d'une manière infaillible les rongeurs et en évite la putréfaction en les momifiant. Elle est sans danger pour l'homme et les animaux domestiques. M. Ricou a obtenu pour ses produits de nombreuses récompenses aux Expositions.

XII. — Couleurs broyées et moulues — mastics, siccatifs, vernis, peintures, encres, cirages et pates a polir.

La maison *A. Delestre* (45, rue du Rendez-Vous, Paris) exposait des couleurs préparées pour la peinture en bâtiments, la peinture de voitures, la papeterie, la teinture des bois d'ébénisterie et la fabrication des encres lithographiques.

Cette maison a été fondée en 1856 par MM. Charles et Alexandre Delestre qui établirent, rue du Rendez-Vous à Paris, une usine de fabrication de couleurs qui ne tarda pas à prospérer. En 1882, à la suite du décès de M. Alexandre Delestre, M. Charles Delestre s'associa avec M. Louis Boy qui était depuis trente ans attaché à la maison, et la raison sociale devint par suite « Delestre et L. Boy ». En 1895, M. Charles Delestre se retira des affaires laissant la place à son fils M. Alexandre Delestre. Depuis la mort de M. L. Boy survenue en 1897, M. Alexandre Delestre est seul chef de la maison.

La maison A. Delestre exploite trois usines. L'usine de Paris qui est la plus ancienne est placée sous la direction immédiate de M. A. Delestre. Elle est spécialement aménagée pour la production des laques et des couleurs fines et a été une des premières à appliquer à la fabrication des couleurs l'invention si pratique des filtres-presses, de l'air comprimé et des injecteurs. L'usine de la Chadeine (Puy-de-Dôme) destinée à l'origine à la fabrication du sulfate de baryte, des terres colorées et des bruns Van Dick fabrique également depuis quelque temps, par suite du développement continu de ses affaires des couleurs chimiques vertes et bleues. Son matériel broyeur se compose de broyeurs dégrossisseurs et de six meules de 1,60 m. de diamètre, pouvant produire journellement 4 000 kilogrammes de couleurs. La force motrice lui est fournie par une turbine Lampérière et une machine à vapeur.

Enfin, l'usine de la Marge (Puy-de-Dôme), qui est la plus récente des trois usines de la maison A. Delestre, est spécialement installée pour la fabrication des bruns Van Dick. Elle possède un outillage des plus perfectionnés. Ces trois usines produisent annuellement 3 millions de kilogrammes de couleurs.

La maison A. Delestre a toujours eu à cœur le bien-être matériel de ses ouvriers. Bien avant la loi du 9 avril 1898, les moindres de ses manœuvres étaient assurés contre les accidents sans aucune retenue de salaire et les principaux ouvriers de ses usines d'Auvergne sont logés dans

les bâtiments mêmes de l'usine, chauffés et éclairés gratuitement et ont droit à la jouissance d'un jardin pris sur les terrains des usines.

La maison A. Delestre a obtenu une médaille d'argent à l'Exposition Universelle de 1900.

La maison *E. Hardy Milori, C. Rémond et Cie* (261, rue de Paris, Montreuil-sous-Bois, Seine) exposait des couleurs pour peinture, lithographie, typographie et papiers peints. Elle a été fondée en 1820, par M. S. Milori, pour la fabrication des couleurs minérales, bleu de Prusse, jaunes de chrome, verts de plomb. etc., du carmin de cochenille et de la plupart des couleurs employées à cette époque. Elle fut reprise par M. G. Hardy Milori, puis par MM. E. Hardy Milori, C. Rémond et Cie qui la dirigent actuellement La maison Milori a obtenu dès sa fondation un légitime succès pour les « bleus Milori » et les « verts Milori » qui sont universellement connus.

A la fabrication des couleurs minérales, cette maison a ajouté, au fur et à mesure des progrès de la science, celle des laques à pigments colorés à base de bois et de matières colorantes dérivées du goudron de houille. Sa fabrication comprend actuellement : « les couleurs communes pour la peinture en bâtiments et la peinture des voitures, les couleurs pour la lithographie et la peinture fine, les couleurs pour les papiers peints et papiers de fantaisie et les couleurs pour fleurs artificielles. Elle possède un matériel muni des derniers perfectionnements qui lui permet de fabriquer annuellement 5 000 tonnes de couleur. Elle a obtenu de nombreuses récompenses aux Expositions françaises et étrangères et notamment un grand prix à l'Exposition de Paris de 1889, A celle de 1900, elle a été hors concours.

La maison *Lefranc et Cie* (18, rue de Valois, et 12, rue de Seine, Paris) exposait des couleurs sèches et des couleurs préparées pour la peinture industrielle et la peinture artistique (jaunes de chrome, verts irlandais, laques de garance et de gaude, laques carminées, noir d'ivoire, noir de grenelle, jaunes de cadmium, laques d'aniline, jaune de Naples, jaune d'antimoine, bleu de Pompéi, violet minéral, jaune de zinc, vert de Scheele, brun de Florence, couleurs de mars, brun de Prusse, brun de Bruxelles, noir de Bougie. noir de pêche, noir de vigne, vert de chrome, jaune indien, bistre, bitume, momie, malachite, ocres, oxydes colorés divers, couleurs vitrifiables, et mixtion à dorer); des vernis pour le bâtiment; des vernis à polir; des vernis à tableaux; des vernis au pétrole; des vernis colorés; des siccatifs liquides (marques « l'Eclair », « Colle d'Or » et « Flamand », des encres d'imprimeries et des encres métalliques.

Cette maison a été fondée en 1775. Son usine est située à Issy-les-Moulinaux et occupe une superficie de 15 000 mètres de terrain. Elle possède une force motrice de 100 chevaux et un personnel de 300 employés et ouvriers. Son chiffre d'affaires dépasse 4 millions de francs. Elle a institué une caisse de prévoyance en faveur de son personnel à l'aide d'un prélèvement fait sur ses benéfices nets. Cette caisse a distribué depuis sa fondation. 67 789 fr. 73 et possède un avoir de 145 329 fr 09. Parmi les très nombreuses médailles et autres récompenses obtenues par la maison Lefranc et les divers membres de son personnel aux Expositions Universelles, nous mentionnerons entre autres : « une médaille de platine offerte par la Société d'encouragement pour l'avancement des sciences en 1839, trois médailles d'or (Paris, 1878), deux médailles de premier ordre de mérite (Sydney, 1879, et Melbourne, 1880), et dix grands prix (Anvers, 1894; Amsterdam, 1895; Bruxelles, 1897; Paris, 1889 et 1900). Elle a été hors concours et membre du jury aux Expositions de Lyon, 1894; Paris, 1894 et 1895, Bordeaux, 1895, et Rouen, 1896.

La maison *Jacques, Sauce et Cie* (Les Mureaux, Seine-et-Oise) exposait des couleurs à l'eau en pâte, des couleurs sèches et des terres broyées pour papiers peints et papiers de fantaisie, pour le décor. les fleurs artificielles. la confiserie, etc., des laines en poudre pour l'impression des étoffes, des papiers veloutés, des fleurs artificielles et du décor, etc., des carmins de cochenille et des couleurs fines pour la lithographie et les arts, des encres d'imprimerie pour typographie et lithographie des pâtes à rouleaux et des vernis spéciaux. Cette maison a été fondée en 1807 pour la fabrication des couleurs en pâte et des laques pour papiers peints. En 1858, elle s'est adjoint la maison Thouvenin et a entrepris la fabrication du carmin de cochenille et des laines en poudre pour papiers veloutés. Depuis quelques années, elle produit en outre les couleurs sèches pour la peinture et le décor, et les encres d'imprimerie pour typographie et lithographie.

Par suite du développement de ses affaires, elle a dû quitter, en 1897, les usines qu'elle possédait à Paris et à Bry-sur-Marne et transporter sa fabrication aux Mureaux (Seine-et-Oise) sur un vaste terrain d'une superficie de 45 000 mètres touchant à la Seine et relié à la voie ferrée de Paris au Havre par un embranchement particulier. Comme nouveauté, la maison Jacques, Sauce et Cie a introduit depuis peu, dans la fabrication du papier peint, la soie coupée en longueur régulière qui permet d'obtenir les plus beaux effets en imitant très fidèlement les étoffes brochées.

Sa vitrine de la classe 68 renfermait des spécimens de papiers et de teintures exécutées avec ces soies en poudre. Ils ont été fort admirés par le public, et, depuis lors, la demande de ces nouveaux articles est devenue très importante. L'usine des Mureaux utilise une puissance mécanique de 100 chevaux répartie dans les différents ateliers par transport électrique, afin d'éviter les dangers que font courir aux ouvriers les arbres et les courroies de transmissions et d'obtenir un meilleur rendement au point de vue économique. La puissance des générateurs employés est de 300 chevaux, mais la plus grande partie de la vapeur produite est utilisée directement pour la teinture des laines, la dissolution des produits chimiques et l'extraction des matières colorantes des différents bois de teinture. Les jurys des classes 68 et 87, à l'Exposition Universelle de 1900, ont décerné, à la maison Jacques, Sauce et Cie, deux médailles d'or.

La maison *E. Ringaud et C. Meyer*, 33, rue Grange-aux-Belles (Paris) exposait des couleurs sèches pour la peinture, l'impression lithographique, et l'impression des tissus et des papiers peints et des couleurs spéciales pour cires à cacheter et toiles cirées. Cette maison a été fondée en 1830. Elle s'occupe des couleurs minérales et organiques. Elle a reçu de nombreuses récompenses aux Expositions et notamment cinq médailles d'or : Paris, 1867, 1878, 1889 ; Bruxelles, 1897, et Anvers, 1894.

La maison *Alexis Villemot* (14, rue Malher, Paris) exposait de la céruse, des miniums, de la litharge, des couleurs minérales broyées et en poudre et des vernis gras. Cette maison a été fondée en 1872 par M. A. Villemot et s'est occupée au début d'affaires de commission et de représentation. En 1885, l'extension de ses affaires permit à M. Villemot d'acheter l'usine du « Bateau-broyeur » sise à Aubervilliers et que son propriétaire avait laissé tomber tant au point de vue commercial qu'à celui de la fabrication. Il remonta le broyage des couleurs à l'huile et la fabrication du mastic à vitrier, du mastic au minium pour joints de vapeur des couleurs siccatives à base de vernis à la benzine et des peintures sous-marines. Ces diverses fabrications ont rapidement pris un grand développement, et M. Villemot livre actuellement au commerce :

5 000 kilogrammes par jour de couleurs broyées, 1 600 000 kilogrammes par an de mastic à vitrier, 65 000 kilogrammes par an de mastic au minium, 600 tonnes de couleurs en poudre à base d'oxyde de fer, et 48 000 litres de vernis. Il vend d'autre part, annuellement, pour 30 000 francs de peintures sous-marines. Par suite, son chiffre d'affaire, qui n'était que de 450 000 francs en 1885, s'est élevé en 1899 à 1 700 000 francs. L'extension de ses affaires lui a permis de s'adjoindre, comme collaborateurs, ses deux fils, MM. Georges et Henri Villemot.

Nous dirons enfin que, depuis l'an dernier, M. Villemot a entrepris la fabrication des rouges vifs pour les bâtiments et voitures, et a réussi à créer quelques types dont la vente augmente chaque jour.

La maison *George Benda et frère* (2, rue des Francs-Bourgeois, Paris) exposait des couleurs sèches. Elle a obtenu une médaille d'argent pour son exposition.

La maison *Bourgeois aîné* (18, rue Croix-des-Petits-Champs, Paris) exposait des couleurs minérales, des laques, des oxydes. Elle a obtenu une médaille d'argent à l'Exposition Universelle de Paris, 1889, et une médaille d'or à celle de Paris, 1900.

La maison *Eugène Charles* (Toucy, Yonne) exposait des ocres manufacturées. Elle a obtenu une médaille de bronze pour son exposition.

La maison *Expert-Bezançon et Cie* (187, rue du Château-des-Rentiers, Paris) exposait de la céruse, du minium et de la litharge. Cette maison exploite deux usines situées à Paris et à Lille. Elle était membre du jury de la classe 87.

La maison *Falck Roussel* (200, quai Jemmapes, Paris) exposait des couleurs minérales. Elle a obtenu une médaille de bronze pour son exposition.

La maison *Laflèche Breham* (12, rue de Tournon, Paris) exposait des couleurs diverses. Elle a obtenu une médaille d'or pour son exposition.

La maison *Lafois et Cottais fils* (Billancourt, Seine, 25, rue du Dôme) exposait des couleurs diverses. Elle a obtenu une médaille de bronze pour son exposition.

La maison *Lagèze et Cazes* (18, rue des Quatre-Fils, Paris) exposait du blanc de zinc, de la céruse et du minium. Cette maison exploite deux usines situées à Aubervilliers (Seine) et à Montdidier, (Somme). Elle a obtenu une médaille de bronze pour son exposition.

La maison *Léon Ménétrel* (51, rue des Petits-Champs, Paris) exposait des couleurs diverses.

La maison *G. et H. Nanton* (8, rue Bleue, Paris) exposait des couleurs diverses en poudre et broyées. Elle a obtenu une médaille d'or.

La maison *Appenheimer frères* (21, rue de Cléry, Paris) exposait des vermillons.

La maison *Piot et Cie* (13, rue de la Poulaillerie, Lyon) exposait des couleurs diverses.

La maison *F. Richter* (Lille et Loos-les-Lille) exposait des bleus d'outremer et des couleurs diverses pour papiers. Elle a obtenu une médaille d'or.

La maison *Veuve Edouard Rommel et Cie* (8, rue des Quatre-Fils, Paris) exposait du vermillon, du carmin de cochenille et des laques. Elle a obtenu une médaille d'or.

La maison *J. Antoine Thibault* (95, rue de Flandre, Paris) exposait de la mine orange, du minium de plomb et de la litharge. Cette maison possède deux usines situées (95, rue de Flandre) à Paris et à Villers Saint-Sépulcre (Oise). Elle a obtenu une médaille d'argent.

La maison *Bonneville et Cie* (27, rue du Landy, La Plaine Saint-Denis, Seine) exposait des couleurs, des vernis, des mastics et des matières grasses.

Cette maison a été fondée en 1874 par M. Bonneville, ancien élève de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures et essayeur diplômé de la Monnaie de Paris. Sous son habile direction, on a vu s'accroître de jour en jour l'importance de sa maison. Actuellement, il occupe 25 ouvriers et son chiffre d'affaires annuel dépasse 1 million de francs.

La première et constante préoccupation de M. Bonneville a toujours été de perfectionner, et de faire sortir de la routine où elle était plongée jusqu'alors, la fabrication de ses produits et notamment des vernis. Ses efforts ont été à maintes reprises couronnés de succès et nous croyons par suite intéressant de donner ici quelques détails sur ses diverses fabrications.

1° *Résinates métalliques Bonneville.* — Ces produits sont obtenus par précipitation. Les résinates actifs de manganèse et de plomb sont destinés à la fabrication des siccatifs ; les résinates inactifs de chaux et de zinc, à la préparation des vernis à base de résine.

2° *Linoléates métalliques Bonneville.* — Ces produits sont obtenus par double décomposition d'un savon d'huile de lin par un sel métallique. Les linoléates de plomb et de manganèse sont utilisés dans la fabrication des siccatifs.

3° *Ethers résiniques ou Esters résiniques.* — Ces produits sont obtenus par combinaison des acides abiétiques et silviques qui composent la résine avec un radical alcoolique. Ils présentent de grandes analogies avec les gommes. Ce nom d'esters a été introduit par le docteur Schall, pour désigner des éthers d'acides résiniques.

4° *Siccatifs Bonneville.* — Ces produits sont obtenus par dissolution des résinates et des linoléates de plomb ou de manganèse dans l'essence de térébenthine. Ils présentent l'avantage de renfermer toujours des quantités de métal exactement connues et dosées et d'être d'une préparation absolument exempte de dangers.

5° *Huiles cuites Bonneville.* — Ces produits obtenus par dissolution des résinates et linoléates de plomb ou de manganèse dans l'huile de lin à une température de 150° (procédés Amsel et Weeger) présentent les mêmes avantages que les précédents.

6° *Huiles siccativées à froid.* — Ces produits obtenus par le procédé Livache, par agitation à froid de l'huile de lin avec un sel métallique et du plomb divisé, présentent les mêmes avantages que les précédents.

7° *Vernis Bonneville.* — Ces vernis sont obtenus par dissolution dans les huiles siccatives obtenues par les procédés simplifiés ci-dessus indiqués, des résinates ou éthers résiniques. L'emploi de ces vernis paraît devoir prendre une grande extension. Leur qualité est comparable à celle des premières marques concurrentes. Leur préparation est sans danger et le brillant qu'ils fournissent absolument parfait.

8° *Vernis gras colorés Bonneville.* — La maison Bonneville a été une des premières à fabriquer ces vernis. Ils sont obtenus par dissolution dans les vernis de résinates colorés.

9° *Peintures Bonneville.* — Nous citerons parmi elles : la « peinture émail », la « peinture radiante », la « peinture électrique », la « peinture noir électrique » et la « peinture caséochrome ». Dans cette dernière préparation, les colorants insolubles sont fixés sur les supports à recouvrir par la caséine soluble.

Par dessiccation de la couche, la caséine redevient insoluble et par suite absolument inaltérable à l'eau. Alliée avec la bouillie bordelaise, elle fournit une peinture antiseptique, susceptible de vastes applications.

M. Bonneville a obtenu une médaille d'argent à l'Exposition Universelle de 1900.

La maison *Bourgeois aîné* (18, rue Croix des Petits-Champs, Paris) exposait des siccatifs.

La maison *Lafois et Cottais fils* (25, rue du Dôme, Billancourt) exposait des siccatifs.

La maison *G. et H. Nauton*, (8, rue Bleue, Paris) exposait du siccatif américain en poudre, du siccatif Aubert et du siccatif Ardent. Elle a obtenu une médaille d'or.

La maison *Piot et Cie* (13, rue de la Poulaillerie, Lyon, Rhône) exposait des siccatifs.

La maison *Lafois et Cottais fils* (25, rue du Dôme, Billancourt) exposait du mastic pour vitriers. Elle a obtenu une médaille de bronze.

La maison *Lhomme Lefort* (38, rue des Alouettes, Paris) exposait du mastic pour greffer à froid les arbres, les arbustes et la vigne et cicatriser les plaies des végétaux. Elle a obtenu une médaille de bronze.

La maison *J. Antoine Thibault* (95, rue de Flandre, Paris) exposait du mastic au minium. Elle a obtenu une médaille d'argent.

La maison *Camille Arnoul* (Saint-Ouen l'Aumône, Seine-et-Oise) exposait des vernis gras pour la carrosserie et la peinture en bâtiments, des vernis pour ballons, du carmin de cochenille $C^{17}H^{16}O^{10}$

et des prussiates jaunes de potasse et de soude $Fe(CAz)^6K^4$ ou Na^4. Cette maison a été fondée en 1869. Elle s'est tout d'abord occupée de la fabrication des vernis gras pour la carrosserie et la peinture en bâtiments. En 1874, elle adjoignit à cette fabrication celle du carmin de cochenille. En 1875, MM Delambre et Renard ayant été chargés par le Ministre de la Guerre, de toutes les études relatives à l'aréostation militaire, confièrent à M. Arnoul la recherche d'un vernis susceptible d'imperméabiliser parfaitement les étoffes. Ces recherches aboutirent et le vernis à ballons Arnoul est employé actuellement par la majeure partie des constructeurs d'aréostats. En 1878, le Jury de la classe des produits chimiques à l'Exposition Universelle de Paris accorda à la maison Arnoul une médaille d'argent pour son vernis. L'année suivante, en 1879, la Chambre syndicale des Entrepreneurs de peinture de Paris ayant invité les fabricants de vernis de France et d'Angleterre à soumettre leurs produits à une expérience comparative, les vernis Camille Arnoul furent jugés supérieurs ou au moins identiques comme qualité aux vernis de la maison Nobles et Hoare de Londres, adoptés comme types de la meilleure fabrication. En 1881, M. Camille Arnoul entreprit la fabrication des prussiates de potasse et de soude à partir des masses d'épuration du gaz d'éclairage. Vers la fin de 1886, il devenait seul acheteur des matières d'épuration de la Compagnie parisienne du Gaz et portait sa production à 142 tonnes de prussiate par an. En 1889, sa production s'élevait à 233 tonnes et enfin, en 1899, elle a été de 943 tonnes. L'excellente qualité de ce produit a valu à la maison Arnoul une médaille d'argent à l'Exposition de 1889 et une médaille d'or à celle de 1900.

La maison *Bernard frères* (148, rue du Faubourg Saint-Denis, Paris) exposait des vernis pour le bâtiment et la carrosserie et des enduits hydrofuges de Candelot. Cette maison a été fondée en 1854 par M. Candelot. Elle s'occupait à l'origine, dans son usine de Pantin, spécialement de la fabrication des enduits hydrofuges « marque de Candelot ». Ces enduits sont doués d'une extrême pénétration et d'une adhérence parfaite. Ils durcissent rapidement et offrent à l'action de l'humidité une résistance considérable. Appliqués sur des plâtres frais, humides ou salpêtrés, ils permettent l'exécution immédiate de la peinture à l'huile ou du collage des papiers peints et empêchent toute formation de taches ou de moisissures. Ils comprennent quatre types principaux : le « ciment porcelaine anti-nitreux n° 1, nuance blanc porcelaine » destiné à être appliqué sous les peintures claires dont le fond doit être tenu blanc, le « ciment porcelaine anti-nitreux n° 2 » nuance gris pierre », applicable sous les peintures foncées et les « préservatifs de la peinture sur ciment et mortiers de chaux n° 1 et n° 2 » qui les protègent contre l'action corrosive des sels de chaux contenus dans les mortiers. Depuis 1892, la maison Bernard frères fabrique également des vernis en tous genres. Ces produits d'excellente qualité sont fort demandés spécialement pour la peinture en bâtiment et font une sérieuse concurrence aux produits similaires de fabrication anglaise. La base de ces produits sont les gommes que la maison Bernard frères importe directement des lieux de production, l'huile de lin et l'essence de térébenthine de fabrication française. La maison Bernard frères a reçu de nombreuses récompenses aux Expositions, notamment « une mention honorable (Paris, 1867), trois médailles de bronze (Paris, 1878 et 1889, et Londres, 1862) et une médaille d'argent (Paris, 1900).

La maison *Bolloré Sœhnée* (19, rue des Filles du Calvaire, Paris) exposait des vernis divers à l'alcool. Cette maison a été fondée en 1829 par MM. Sœhnée frères. A cette époque, le mode de production d'un bon vernis blanc à l'alcool, solide et ne se rayant pas sous l'influence du frottement, n'était pas encore trouvé. MM. Sœhnée frères s'appliquèrent à résoudre ce problème et, à la suite de longues et patientes recherches, ils parvinrent en mélangeant certaines gommes, blanchies et purifiées par des procédés spéciaux, à la sandaraque, exclusivement employée jusqu'alors pour la préparation des vernis blancs à l'alcool, à préparer un vernis transparent comme du cristal, n'altérant en rien les nuances les plus délicates et doué d'une souplesse, d'une adhérence et d'une solidité remarquables. Ce vernis ayant trouvé auprès du public un accueil des plus favorables, MM. Sœhnée frères continuèrent leurs recherches et créèrent des vernis spécialement fabriqués pour répondre aux besoins des différentes branches des arts et de l'industrie. Ils accrurent ainsi peu à peu l'importance de leur maison et lorsque, quelques années plus tard, ils s'adjoignirent M. J. Sœhnée, ingénieur des Arts et Manufactures, le succès de la maison Sœhnée était désormais assuré. D'année en année sa réputation grandit et s'étendit. En 1858, son usine de Paris étant devenue trop petite, elle fut transférée à Ablon. Complètement détruite en 1870, elle fut rebâtie sur des plans plus vastes. Puis les commandes arrivant chaque année plus nombreuses, cette usine devint à son tour trop exiguë et une nouvelle usine fut construite à Montreuil-sous-Bois. Cette usine modèle est pourvue d'appareils perfectionnés qui permettent à M. Bolloré Sœhnée (successeur de MM. Sœhnée frères) de donner à ses vernis l'ensemble de qualités qu'ils doivent réunir pour être entièrement bons : dessication rapide, solidité, durée, souplesse, transparence et brillant.

Ces vernis correspondent à différents types et répondent à des besoins divers. En voici la liste :

1° *Vernis pour les arts*. — Vernis pour aquarelles. — Vernis à retoucher la gouache. — Vernis

à tableaux et à retoucher la peinture à l'huile. — Fixatif pour crayons et fusains. — Fixatif spécial pour pastels ;

2° *Vernis pour la photographie.* — Vernis négatif à chaud et Vernis négatif à froid pour le vernissage et la conservation des clichés. — Vernis blanc positif servant à donner du ton et de la vigueur aux images positives sur papier. — Vernis mat incolore, permettant le renforçage local des clichés. — Vernis rubis pour la coloration des vitres, des chambres noires ;

3° *Vernis pour la pharmacie et la confiserie.* — Vernis blanc sans odeur. — Vernis blonds sans odeur (Ces vernis sont d'une innocuité absolue) ;

4° *Vernis pour pipes, fruits fleurs et feuillages artificiels, perles en verre et en corozo.* — Vernis : Blanc sans odeur, Rouge sans odeur, Noir sans odeur, accéléré, Blond au pinceau, Vert Metternich. Blond sans odeur, Jaune sans odeur, Blanc A, Bleu lumière, Florentin rouge, Brun terre de Sienne sans odeur;

5° *Vernis pour instruments de musique, luthiers et facteurs de pianos.* — Rouge sans odeur, Blanc sans odeur, Brun Van Dick sans odeur, Noir sans odeur, Blanc A, Blond sans odeur, Jaune sans odeur, Brun Terre de Sienne sans odeur, Blanc pour métaux, Blanc pour métaux à froid, Conservateur des métaux, Conservateur des métaux à froid, Vernis pour tables d'harmonie ;

6° *Vernis pour la reliure.* — Vernis blanc au pinceau. — Vernis blond au pinceau. — Vernis accéléré blond au pinceau. — Vernis noir japonais. — Vernis noir brillant. — Vernis noir mat ;

7° *Vernis pour cartes géographiques, plans, gravures, étiquettes, lithographies et chromolithographies* — Vernis blanc au pinceau BS ;

8° *Vernis pour l'ébénisterie et la tabletterie.* — I. Vernis au pinceau : « Blanc A, Blanc au pinceau, Accéléré blond au pinceau, Blond au pinceau, Noir japonais, acajou clair, acajou foncé, noyer clair ;

II. Vernis au tampon : « Blanc au tampon filtré, Blanc au tampon à 18 %. Blanc au tampon à 15 %. Blond au tampon filtré, Blond au tampon à 15 %, Blond au tampon à 18 %.

III. Vernissage au tour : « Blanc au tampon à 25 %, Blond au tampon à 25 % ;

9° *Vernis imitant les bois.* — Vernis : « acajou, chêne, noyer, palissandre, bois noir brillant et mat. — Teintures cirées pour bois. — Vernis pour cannes, fouets, manches de parapluie et d'ombrelle ;

10° *Vernis pour la carrosserie et la sellerie.* — Blanc A, Bleu, Vert, Carmélite, Brun havane, Noir japonais ;

11° *Teinture pour galons et draps.* — Bleue, verte, marron, noire (ces teintures servent à remettre à neuf les galons, les soies, les velours et les draps défraîchis ;

12° *Vernis pour imiter l'or et le bronze ;*

13° *Vernis pour l'optique de l'horlogerie ;*

14° *Vernis opaques de toutes nuances ;*

15° *Vernis pour verre ;*

16° *Vernis bronze liquide ;*

17° *Vernis pour chaussure et pour l'entretien des équipements militaires ;*

18° *Emaux à froid pour vélocipèdes ;*

19° *Vernis Martin ;*

La qualité vraiment supérieure de ces divers produits a valu à la maison Bolloré Sœhnée : « sept médailles d'argent » (Expositions de Paris, 1834. 1839. 1844, 1849, 1867, 1878, et de Barcelone 1888), une « prize médal » (Londres 1851), une médaille de première classe (Paris, 1855), une médaille de mérite (Vienne. 1873) et deux médailles d'or (Paris. 1889 et 1900)

La maison *Bujardet frères* (47, rue de Lyon, Paris) exposait des vernis gras, des vernis à l'alcool, des colles, des gélatines, des apprêts et des gommes. Cette maison exploite deux usines sises à Montreuil-sous-Bois et à Aubervilliers. Elle a été fondée en 1838 et a été dirigée successivement de 1838 à 1850 par M. Leguerret, de 1850 à 1862 par M. Bonnyaud, de 1862 à 1875 par M. Bujardet aîné, de 1875 à 1881 par M. François Bujardet, de 1881 à 1899 par M. Francis Bujardet Elle s'occupe de la fabrication de colles gélatines très appréciées par les apprêteurs, les chapeliers les confiseurs et les fabricants de meubles et de chaises. Elle se livre en outre à la fabrication des vernis divers et a été l'inventeur des vernis ambre et mordorés pour vannerie, du noir pour pianos et meubles, des enduits pour fils et câbles électriques, des vernis préservateurs pour moulures de fils électriques des vernis mats divers pour chapeaux de paille, des vernis apprêts pour paille de soie, crins, flanelle, feutre laine et cuirs pour chapeaux, des fixatifs pour papiers et cuirs et des vernis couleur pour bébés et soldats en carton pâte. Sa production trouve son débouché en France et à l'Etranger.

L'Exposition de 1900 a été la première à laquelle la maison Bujardet ait pris part. Elle y a obtenu sa médaille d'argent avec félicitations du Jury.

La maison *Adolphe Besegher* (62, rue Beaubourg, Paris) exposait des vernis de couleurs diverses, transparents et opaques. Elle a obtenu une médaille de bronze pour son exposition.

La maison *Bourgeois aîné* (18, Rue Croix-des-Petits-Champs, Paris) exposait des vernis gras à l'alcool, des peintures et enduits divers et des siccatifs. Elle a obtenu une médaille d'argent à l'Exposition Universelle de Paris, 1889, et une médaille d'or à celle de Paris, 1900.

La maison *Chapelle frères* (26, Rue des Rosiers, Paris) exposait des vernis à l'alcool. Elle a obtenu une médaille de bronze à l'Exposition Universelle de Paris, 1889, une médaille d'argent à celle d'Amsterdam, 1883, et une médaille d'argent à celle de Paris, 1900.

La maison *Maurice Detourbe* (7, rue Saint-Severin, Paris) exposait des vernis gras et des vernis à l'alcool. Elle a eu deux médailles de bronze (Paris, 1878 et 1900).

La maison *François Dufour* (122, Rue de Lagny, Montreuil-sous-Bois) exposait des vernis à l'alcool. Elle a obtenu trois mentions honorables (Paris, 1855, 1867 et 1878, et deux médailles de bronze (Paris, 1889 et 1900).

La maison *Falck Roussel* (200, Quai Jemmapes, Paris) exposait des vernis divers. Elle a obtenu une médaille de bronze pour son exposition.

La maison *Emile Goussard* (58, rue de la République, Montreuil, Seine) exposait du vernis, du vernis émail, de la verniline pour travaux extérieurs, de la teinte fixe et de la teinte colle en pâte s'employant à froid pour la teinture des plafonds, de l'enduit hydrofuge, du mastic minium et du mastic métallique pour joints de vapeur. Elle a obtenu une mention honorable, Paris, 1878, et une médaille de bronze, Paris, 1889.

La maison *Emile Guerillot* (206, rue Saint-Denis, Paris) exposait du vernis, de la pâte anglaise et de la mixtion à dorer. Elle a obtenu une médaille de bronze pour son exposition.

La maison *Georges Hartog et Cie* (15, rue de Londres, Paris) exposait des vernis pour voitures, des vernis pour bâtiments, des vernis industriels, des peintures laquées et du vernis émail pour voitures et bâtiments. Cette maison prépare ses vernis par les procédés Georges Hartog et Robert Sugham Clark C°. Elle exploite deux usines situées à Aubervilliers et à Saint-Denis. Elle était hors concours et membre du jury de la classe 87.

La maison *E. Hatton* (36 et 38, rue de la République, Montreuil-sous-Bois) donnait l'exposé d'un procédé spécial de fabrication et d'application des peintures à la colle. Elle a obtenu une médaille de bronze (Paris, 1878), une médaille d'argent (Paris 1889), et une médaille d'or (Paris, 1900).

La maison *Ernest Laflèche Breham* (12, rue de Tournon, Paris) exposait des vernis. Elle a obtenu une médaille d'or pour son exposition.

La maison *Lageze et Cazes* (18, rue des Quatre-Fils, Paris) exposait des vernis gras et des vernis à l'alcool. Elle a obtenu une médaille de bronze pour son exposition.

La maison *Lefèvre et Cie* (104, Boulevard National, Clichy) exposait de la peinture hydrofuge, de la peinture émail, de la peinture résistant à la chaleur, de la peinture oxyde pour la marine et du minium hydrofuge antirouille. Elle a obtenu une mention honorable pour son exposition.

La maison *G. Levasseur et Cie* (22, Boulevard des Filles du Calvaire, Paris) exposait des vernis divers pour métaux, bois, os, corne, papier et cuir. Cette maison a été fondée en 1847, par M. A^se Dida, ingénieur des Arts et Manufactures. En 1872, l'usine actuelle de Draveil fut créée avec une superficie totale de 4 000 mètres carrés dont 1850 de bâtis. En 1877, M. A^se Dida céda sa maison à son fils M. L. Dida, puis elle fut reprise le 1er avril 1889, par son collaborateur, M. G. Levasseur, ingénieur des Arts et Manufactures, qui procéda à l'installation du blanchiment de la gomme laque et perfectionna considérablement l'outillage.

Actuellement, la maison G. Levasseur et Cie occupe douze ouvriers et produit annuellement 68 000 litres de vernis. Elle a obtenu de nombreuses récompenses aux expositions et notamment deux médailles d'argent (Paris, 1889, et Bruxelles, 1898) et trois médailles d'or (Lyon, 1873 ; Amsterdam, 1895, et Paris, 1900).

La maison *A. Malissard* (9 et 11, rue de Jouy, Paris) exposait des vernis pour la carrosserie et le bâtiment marqué « Montfort ». Cette maison a été dirigée successivement par M. E. Caillat, par M. J. Sonnet et par M. Malissard. Elle a obtenu, entre autres récompenses, une médaille d'argent (Paris, 1889).

La maison *Léon Menetrel* (51, rue des Petits-Champs, Paris) exposait des vernis brillants.

La maison *G. et H. Nauton* (8, rue Bleue, Paris) exposait des vernis spéciaux pour équipages, des vernis pour le bâtiment et des vernis industriels. Elle a obtenu une médaille d'or.

La maison *Paret* (33, Boulevard Ménilmontant, Paris) exposait des vernis divers. Elle a obtenu une mention honorable.

La maison *Piot et Cie* (13, rue de la Poulaillerie, Lyon) exposait des vernis divers.

La maison *Hippolyte Routland* (16, rue du Bourg Tibourg, Paris) exposait des vernis gras pour voitures, des vernis gras pour le bâtiment et des vernis gras industriels ; des vernis à l'alcool, des vernis émail et de la peinture laquée (pour métaux, bois ciments et plâtres. Elle a obtenu une médaille d'argent à l'Exposition Universelle de Paris, 1889, et une médaille d'or à celle de 1900.

La maison *Emile Sancy* (83, Boulevard Richard-Lenoir, Paris) exposait du vernis émail et de la peinture émail. Elle a obtenu une médaille d'argent.

La maison *Schombourger frères* (65, rue des Cités, Aubervilliers) exposait des vernis gras spéciaux pour la carrosserie et le bâtiment. Elle a obtenu une médaille d'argent.

La Société des Peintures françaises Bengalines (68, rue de la Chaussée d'Antin, Paris) exposait des peintures sous-marines, de l'enduit conservateur pour le bois et des peintures pour œuvres vives et travaux intérieurs. Elle était hors concours.

La maison *J. Sapiéha* (Ivry Port, Seine) exposait des vernis et des couleurs broyées au vernis. Elle a obtenu une médaille de bronze. Cette maison a été fondée en avril 1899, par M. J. Sapiéha, fils de M. F. Sapiéha, qui possédait depuis 1872 une fabrique d'extraits tinctoriaux au Havre. — Elle occupe un chimiste, un technicien, trois employés de bureau et quinze ouvriers.

La Société Anonyme « *le Stéganol* » (75, rue Cours Richard-Vitton Montchat-les-Lyon, Rhône) exposait des vernis. Elle a obtenu une mention honorable. Cette Société a été fondée en janvier 1899 pour exploiter la fabrication des vernis gras ou à l'essence, des siccatifs et des peintures vernissées « dites Lyonnaises ». Elle possède deux usines situées l'une à Montchat, l'autre à Venissieux (près Lyon).

L'usine de Montchat, sise 200, Route de Genas, fonctionne régulièrement depuis deux ans déjà. Elle est spécialement destinée à la fabrication des peintures vernissées et au broyage des couleurs. Sa superficie couverte est de 6 000 mètres carrés. Des sous-sols d'une superficie de 4 500 mètres carrés y sont aménagés pour l'emmagasinage des vernis, des huiles siccatifs, et essences. Il renferment 100 cuves de 1 200 litres et 3 cuves de 10 000 litres. La machine à vapeur d'une force de 50 chevaux fournit la force motrice, la lumière et le chauffage des étuves. Le matériel machine de l'usine se compose de trois broyeuses à cylindre et trois broyeuses à billes, de deux concasseurs, de deux mélangeurs dont un horizontal et l'autre vertical, de trois tamineuses dont deux mécaniques et une à vide, d'une pompe à air, de deux doubles-fonds en cuivre de 200 litres et de deux doubles-fonds de 1 200 litres. Le personnel de l'usine se compose de dix ouvriers, de deux contre-maîtres, de cinq ouvrières, d'un chimiste et de quatre employés. L'usine de Venissieux est encore à l'heure qu'il est en voie d'installation. Elle est spécialement destinée à la fabrication des vernis et des matières premières de leur fabrication. Elle comprend un laboratoire, deux magasins et deux bâtiments de chauffe. Son personnel se compose d'un chimiste, d'un contre-maître, d'un employé et de cinq ouvriers.

La production quotidienne des deux usines est de trois tonnes.

La maison *Weeger aîné et ses fils* (322, rue Saint-Martin, Paris) expose des vernis gras, des copals à l'alcool, des copals métalliques, des siccatifs (liquide en poudre et en pâte) du siccatogène, des enduits, des mixtions, des couleurs diverses, du ciment métallique, du fixoid pour rendre lavables les peintures à la colle, etc. Cette maison a été fondée en 1774. Elle est dirigée depuis 1860 par M. Henri Weeger, assisté de ses deux fils, M. Alexandre Weeger (pour la partie commerciale) et M. Paul Weeger (pour la partie technique). Son personnel se compose de dix-huit ouvriers, un contre-maître directeur, huit comptables, seize représentants, quatre livreurs. Elle possède sept voitures et douze chevaux. Son chiffre d'affaire s'élève à 1 200 000 francs. Sa production annuelle se répartit comme suit : « Vernis gras à l'alcool 100 000 litres, huile cuite et forte pour tous usages » quantité variable, siccatifs liquides 500 000 litres, siccatif en poudre 25 000 kilogrammes, céruse à l'huile 350 000 kilogrammes, blanc de zinc à l'huile 40 000 kilogrammes, ocres à l'huile 125 000 kilogrammes, couleurs diverses à l'essence 1 000 kilogrammes, couleurs diverses à l'eau 500 kilogrammes, enduit hydrofuge 1 000 kilogrammes, laques diamant, peintures vernissées et laquées de toutes nuances 5 000 kilogrammes, linoléine (huile composée pour ravalements susceptible, de durcir les plâtres) 5 000 kilogrammes, Fixoid breveté S·G D·G (liquide aqueux et incolore donnant aux peintures à la colle la solidité des peintures à l'huile) 1 000 kilogrammes, peinture immédiate, livrée en pâte ferme pour être employée telle quelle ou détrempée à volonté à l'eau, à l'huile ou à l'essence pour faire le décor en mat des grandes surfaces utilisée à l'Exposition pour la peinture du maréorama et du pavillon roumain) 10 000 kilogrammes. Elle vend d'autre part annuellement 300 000 kilogrammes d'essence de térébenthine, 250 000 kilogrammes d'huile de lin, 60 000 kilogrammes d'huile de pavots et 200 000 kilogrammes de céruses de toutes marques, ainsi que des terres à décors de première qualité, des caoutchoucs factices, des brillants de luxe en poudre pour l'entretien des métaux et 100 000 pots de brillants de luxe pour l'entretien des métaux.

Elle compte dans sa clientèle, depuis une quarantaine d'années, les Compagnies des Chemins de fer du Nord, de l'Est, du P-L-M, de l'Ouest et d'Orléans et plus récemment les Compagnies transatlantiques, du Midi, de l'Etat, du nord de l'Espagne, les chemins de fer portugais, les chemins de fer économiques, le chemin de fer de Bone Guelma, et en adjudication ou à l'amiable les Hospices de Clermont, de Prémontré et de Bonneval, l'Assistance Publique de Paris, le Ministère de la Guerre (Hôpital Saint-Martin, Campement de Billancourt), le Ministère de l'Intérieur (Grisons, Allumettes de Pantin, Tabacs du Gros-Caillou, etc., etc.). Le répertoire de sa clientèle, remis

à jour depuis cinq ans environ, comporte 15 000 noms se divisant approximativement ainsi : 10 000 pour Paris, 2 000 pour la banlieue et 3 000 pour la province. Parmi les nombreuses récompenses qu'elle a obtenues aux expositions, il faut citer une mention honorable (Paris, 1855) trois médailles de bronze (Paris, 1867, Paris, 1878, et le Havre, 1868) et deux médailles d'argent (Paris, 1889, et Paris, 1900).

M. *Alfred Wolf* (56, Boulevard Beaumarchais, Paris) exposait de la chrysalide et des émaux chrysalides. Il a donné ces noms à des vernis spéciaux dont l'application judicieuse communique aux moulages (en plâtre ou en tout autre matière poreuse) l'aspect du bois, de l'ivoire, du bronze, du marbre, de l'étain, du fer, du grès, de la faïence, etc. Ils se divisent en trois groupes principaux », se subdivisant eux-mêmes en plusieurs classes distinctes » :

1° La « chrysalide fluide » pour la métallisation ;

2° La « chrysalide semi-fluide » pour la décoration brillante ;

3° La « chrysalide pâteuse » pour la décoration mate, la décoration viennoise et la décoration « modern style ».

Ces trois groupes de produits possèdent une qualité générale, celle de sécher instantanément et de ne pas empâter les finesses d'un moulage comme le ferait un produit gras.

Actuellement toutes les bonnes maisons de couleurs pour les arts vendent la chrysalide et les reproductions artistiques à la chrysalide sont entrées dans la pratique artistique courante. M. Alfred Wolf a obtenu une mention honorable à l'Exposition Universelle de 1900.

La maison *L. Caron* (58, rue du Cherche Midi, Paris) exposait des enduits hydrofuges, du paranitre, de la peinture ardoisine pour tableaux d'école, du mordant ronge peinture, pour l'enlèvement des vieilles peintures et des vernis, et des peintures laquées. Cette maison a été fondée en 1820, par Peulvey-Chapelle, au n° 46 de la rue du Cherche-Midi. Transférée plus tard pour cause d'agrandissements au n° 58 de cette rue, elle a été reprise en 1869, par M. Léon Caron, successeur de M. Louis Bignon. Jusqu'en 1873, elle ne s'occupa que du commerce de couleurs en détail. A cette époque, M. Léon Caron fonda au Petit-Vanves, une fabrique de siccatifs et d'enduits hydrofuges, dont la vogue ne tarda pas à répondre à ses efforts. Il lança successivement, dans le commerce, un préservatif, pour la peinture et la dessiccation des murs humides, un liquide pour la neutralisation des sels calcaires dont se composent les ciments (liquide permettant par suite la peinture à l'huile sur ciment), l'enduit n° 2 ou émail blanc pour la peinture des plâtres frais, l'enduit n° 5 ou préservateur transparent pour l'imperméabilisation des briques de façades, et le paranitre pour la peinture des fers de construction, la juxtaposition des tentures contre des murs humides, etc. Ce dernier produit dont le véhicule est le toluène, est d'une couleur noire mate, il est imperméable et résiste aux acides, aux alcalis, à l'urine, à l'eau de mer et au salpêtre. C'est de plus un antiseptique de premier ordre. Ces différents produits ont été fort remarqués aux diverses expositions, et ont valu à M. Léon Caron vingt-deux médailles or, argent et bronze, et huit diplômes d'honneur. M. Léon Caron a été en outre hors concours et membre du jury aux expositions de Paris, 1886, 1888, 1890 et 1893 ; du Havre, 1887, et d'Anvers, 1896.

La Société anonyme française de la peinture émail hygiénique « La Pastorine » (56, rue Lafayette, Paris) exposait de la peinture émail « La Pastorine », des vernis gras, des siccatifs et des hydrofuges pour la carrosserie, le bâtiment et l'industrie.

Cette société, fondée en 1885, exploite une usine sise à Saint-Denis, 64, 66 et 68, route de la Révolte. Sa fabrication principale est la peinture émail à laquelle elle a donné, en 1896, le nom de « Pastorine ». Ce produit renferme à la fois les éléments d'une peinture et d'un vernis gras. Il s'applique sur le bois, la pierre, le plâtre et les métaux, et y forme une couche imperméable et hydrofuge, susceptible d'être lavée à l'eau, et stérilisée à l'eau phéniquée.

Il se vend en soixante-sept nuances qui, par des mélanges convenables, donnent à volonté tous les tons intermédiaires.

La qualité supérieure de ce produit a été fort remarquée aux diverses expositions, et a valu à la Société « La Pastorine », d'être classée hors concours à l'Exposition Universelle de Paris, 1889, et hors concours et membre du jury à celle de Paris, 1900. La Société La Pastorine fabrique journellement 1 500 kilogrammes de « Pastorine ».

La Société anonyme française de peintures laquées et d'enduits sous-marins « Le Ripolin » (7, place de Valois, Paris) expose de la peinture vernissante et des enduits sous-marins. Cette Société a été fondée en mars 1897, au capital de 2 500 000 francs, par fusion de la fabrique de peintures « Ripolin » de M. Gust. Briegleb d'Amsterdam, et de la manufacture de laques françaises de la maison Lefranc et Cie, de Paris. Le produit qu'elle fabrique (« le Ripolin ») a provoqué par ses qualités de beauté, de durée et de résistance aux lavages, une véritable révolution de la peinture. Un grand nombre d'hôpitaux, d'hospices, de sanatoriums, d'écoles, de dispensaires, d'ouvroirs et de services administratifs l'ont adopté, et s'en sont trouvé entièrement satisfaits. L'on peut par suite prévoir que, dans un avenir peu éloigné, le procédé de peinture

vernissée au ripolin se substituera universellement à l'ancien procédé d'application des vernis sur les couches de peinture ordinaire.

La Société « Le Ripolin » possède deux usines : à Issy-les-Moulineaux (Seine) et à Hilversum (Hollande). Elle a des agents et des représentants dans toutes les parties de la France, et plus de six mille commerçants tirent des bénéfices de son industrie. La Société « Le Ripolin » s'est préoccupée du bien-être matériel de ses ouvriers. Par suite d'une entente entre la Société de secours mutuels des ouvriers de l'usine Lefranc et Cie, et des ouvriers du Ripolin, ces derniers ont été admis à faire partie de cette société et profitent par suite des institutions de prévoyance fondées par MM. Lefranc et Cie. Les produits de la Société « Le Ripolin » ont été, à diverses reprises, récompensés aux Expositions. Nous signalerons notamment : une médaille d'or (Batavia, 1893); deux médailles d'argent (Amsterdam, 1894, et Bruxelles, 1897) et un diplôme d'honneur avec croix (Amsterdam, 1895).

A l'Exposition Universelle de 1900, ils ont reçu deux médailles d'or, trois médailles d'argent et deux médailles de bronze.

Toussaint et Chevallier (42, boulevard Ornano, Saint-Denis) exposent de l'enduit hydrofuge incolore B (qui permet la dessiccation rapide des murs fraîchement plâtrés), de l'enduit hydrofuge noir N (qui permet de combattre une forte humidité jointe à la présence du salpètre), de la peinture hydrofuge et de la peinture hydrofuge vernissée pour bâtiments, du minium hydrofuge pour métaux et de l'encaustique hydrofuge antiseptique pour meubles, linoléums et marbres.

La maison *Barrielle et fils* (11, rue de Cluny, et 27, rue du Sommerard, Paris) expose du pyrolignite de fer, du perchlorure de fer, du nitrate de fer et des encres Cette maison a été fondee en 1853 par M. E. Matthieu Plessy. Elle est dirigée, depuis 1873, par M. Barrielle. Elle possède quatre usines, dont trois à Paris (15, rue Buffon, 16, boulevard de l'Hôpital, et 34, 36, rue Abel Hovelacque), et une à Ivry (11, quai du Port-à-l'Anglais), occupant au total une superficie de 5 250 mètres carrés. Sa fabrication principale est celle de encres noires et à copier. Ces encres, inventées par M. Mathieu Plessy et livrées au commerce sous le nom « d'encres nouvelles », se distinguent des encres anciennement employées, en ce qu'elle ne renferment pas de tartrate de fer, qu'elle ne déposent pas et ne jaunissent pas.

La demande s'en est constamment accrue, et de 1873 à 1899 la production annuelle des bouteilles « d'encre nouvelle » s'est élevée de 300 168 à 756 696. Elle a valu à ses fabricants de nombreuses récompenses aux expositions, à savoir : six médailles de bronze (Paris, 1855, 1889 et 1900 ; Londres, 1862 ; Porto, 1865 ; Vienne, 1873) ; dix médailles d'argent (Amsterdam, 1865 ; Rouen, 1865 ; Bordeaux, 1865 ; Paris, 1867 ; Le Havre, 1867 ; Altona, 1869 ; Lyon, 1872 ; Marseille, 1874 ; Naples, 1874 ; Paris, 1878) ; trois médailles d'or (Marseille, 1874 ; Naples, 1874 ; Amsterdam, 1895) ; un diplôme d'honneur (Angers 1895). La croix de la Légion d'honneur fut décernée à M. Mathieu Plessy en 1867). A cette époque, comme on sait, les décorations étaient rares.

La maison *Daniel et Cie* (7, avenue Victoria, Paris) exposait des encres et des crèmes noires. Elle a obtenu une médaille d'argent pour son exposition.

La maison *Maurice Detourbe* (7, rue Saint-Severin, Paris) exposait des encres d'imprimerie. Elle a obtenu deux médailles de bronze (Paris, 1878 et 1900).

La maison *Falck Roussel* (200, quai Jemmapes, Paris) exposait des encres. Cette maison exploite une usine au Bourget. Elle a obtenu une médaille de bronze pour son exposition.

La maison *Laflèche Breham* (12, rue de Tournon, Paris) exposait des encres d'imprimerie. Elle a obtenu une médaille d'or pour son exposition.

La maison *Lageze et Cazes* (18, rue des Quatre-Fils, Paris) exposait des encres d'imprimerie. Elle a obtenu une médaille de bronze pour son exposition.

La maison *Léon Ménetrel* (51, rue des Petits-Champs Paris) exposait des encres diverses.

Charles Lorilleux et Cie (16, rue Suger, Paris) exposait des encres d'imprimerie, des couleurs sèches, des vernis et des pâtes à rouleaux. Cette maison est la première qui ait entrepris la fabrication industrielle des encres d'imprimerie. Elle a été fondée en 1818, par l'un des membres de l'Imprimerie Royale, Pierre Lorilleux.

A cette époque, les imprimeurs préparaient eux-mêmes l'encre dont ils avaient besoin. Pierre Lorilleux, frappé des graves inconvénients que présentait ce mode opératoire, estima qu'il y aurait un grand progrès économique à réaliser, en évitant à l'ouvrier un travail qu'il regardait plutôt comme une charge et dont la bonne exécution exigeait une certaine expérience, qu'il ne possédait pas toujours Désireux de donner un corps à sa conception, Pierre Lorilleux installa à Paris, 11, rue Suger, un atelier de fabrication d'encres d'imprimerie. Cet atelier ne tarda pas à devenir insuffisant, et une petite usine fut créée à Maison Blanche, sur les bords de la Bièvre. Les débuts de la nouvelle industrie furent des plus pénibles mais grâce à sa tenacité, Pierre Lorilleux parvint à triompher des difficultés accumulées devant lui, et à faire adopter ses produits par les principaux imprimeurs de Paris. Il fonda alors, le 5 mai 1824, une fabrique d'encres d'imprimerie au Moulin-à-Vent de Chante-Coq, sur les hauteurs de Puteaux.

Vingt-cinq années d'un travail opiniâtre lui permirent de décupler son installation primitive. En 1843, il s'adjoignit son fils Charles Lorilleux; en 1851, il en fit son associé, et enfin, en 1856, il se retira des affaires. A cette époque, l'imprimerie se trouvait dans une période de transformation. Les machines à imprimer, mécaniquement devenues pratiques, se répandaient un peu partout, et décuplaient la production.

Charles Lorilleux suivit pas à pas les diverses phases de cette évolution, et, pour ne pas se laisser distancer par ses concurrents, augmenta et perfectionna sans cesse les moyens de production. Son industrie se développa par suite de plus en plus, et ses produits se virent demandés, non seulement en France, mais encore à l'étranger.

Confiant dans l'avenir, Charles Lorilleux construisit alors, en 1870, une grande usine aux alentours du moulin de Chante-Coq. Cette usine était à peine achevée, qu'il en construisit une seconde à Nanterre, pour la production du noir de fumée. En 1877, Charles Lorilleux confia à son fils, M. René Lorilleux, la direction de ses usines; puis, trois ans plus tard, en 1880, il constitua sa maison en société en commandite, par actions, au capital de deux millions, en réservant la direction à son fils, comme gérant, et à son gendre, comme sous-gérant. C'est de cette époque que date l'extension de la maison Lorilleux à l'étranger, et la création des usines de Dergano, près Milan, et de Baladona, près Barcelone. En 1893, Charles Lorilleux mourut, et M. René Lorilleux resta seul maître de son importante affaire.

Actuellement, la maison Lorilleux est une des plus importantes du monde pour la production des encres de toutes nuances, pour l'impression des papiers, des affiches, des métaux, etc.

Elle possède 40 succursales et dépôts à l'Etranger. Ses deux usines de Puteaux et de Nanterre couvrent une superficie d'environ vingt hectares, où se trouvent groupés, à Nanterre, la fabrication des noirs de fumée, des huiles de résine et des encres à journaux; à Puteaux, celle des couleurs, des encres typographiques et lithographiques, des pâtes à rouleaux, des vernis utilisés en imprimerie et des produits spéciaux pour les différentes branches des industries graphiques. Elles possèdent de vastes laboratoires d'analyse et de recherches, où sont étudiés les procédés nouveaux qui surgissent chaque jour à l'horizon des arts graphiques, et qui se sont occupés, dans ces dernières années, de la recherche de noirs, d'un pouvoir colorant extrêmemeut intense pour l'illustration des livres de luxe, pour les procédés photographiques, et de celle des noirs riches en principe colorant, et à bon marché pour les besoins de la presse. La base de ces noirs est le noir de fumée, dont l'usine de Nanterre fabrique annuellement plusieurs centaines de milliers de kilogrammes par combustion incomplète d'hydrocarbures divers, et dépôt du noir formé sur les parois d'immenses bâtiments, qui n'ont pas moins chacun de 50 mètres de longueur, sur 20 mètres de largeur.

Les laboratoires de la maison Lorilleux ont réussi en outre, à la suite de longues et coûteuses recherches, à créer trois types de couleurs primaires, d'une grande richesse de tons pour le procédé de photogravure synthétique, dit des « Trois Couleurs ».

La maison Ch. Lorilleux a reçu de nombreuses récompenses aux Expositions, notamment deux médailles de bronze (Paris, 1855, et Lyon, 1862); trois médailles d'argent (Paris, 1867; Altona, 1869, et Lyon, 1872); huit médailles d'or (Vienne, 1873; Paris, 1878; Bruxelles, 1880; Amsterdam, 1883; Londres, 1884; Sydney, 1888; Philadelphie, 1888; Anvers, 1890); une médaille de deuxième Ordre de mérite (Melbourne, 1881); un diplôme d'honneur (Anvers, 1885) et un diplôme commémoratif (Moscou, 1891). Elle a été hors concours aux Expositions de Barcelone (1888), Chicago (1893) et Paris (1900), et hors concours et membre du jury à celles de Paris (1889), Paris (1895, centenaire de la lithographie), Lyon (1896) et Bruxelles (1897). M. René Lorilleux est chevalier de la Légion d'honneur et commandeur de l'Ordre du Christ de Portugal depuis 1895, et chevalier de l'Ordre de Notre-Dame de la Conception de Villaviciosa, depuis 1885.

M. *E. Sevin* (17, rue Turbigo, et 239, rue Saint-Martin, Paris) exposait des encres à écrire, des encres à copier et à polycopier, des encres dorées, des encres argentées, des bronzes liquides pour la décoration des encres à marquer le linge, des encres résistant aux arrosages (pour horticulteurs) et des couleurs liquides inaltérables résistant à l'eau. Ces couleurs méritent une mention toute spéciale. Elles contiennent un fixatif susceptible de s'allier avec l'eau qui les empêche de couler, lorsqu'on les étend sur le tissu. Appliquées au pinceau ou à la brosse, elles permettent la décoration des tissus divers et des robes de théâtre, et l'exécution de tapisseries, imitation Gobelins. Elles n'empâtent pas le tissu, lui laissent sa souplesse et son grain naturel et ne peuvent s'écailler. Elles constituent par suite un véritable progrès et sont devenues d'un emploi extrêmement courant. M. Sevin a obtenu une médaille pour son exposition.

La maison *Jules Pierre Biard* (98, rue Saint-Denis, Paris) exposait des cirages pour harnais, des cirages liquides et en pâte pour chaussures, des eaux à nettoyer les cuivres, de la cire noire, de la pâte pour selles et cuirs jaunes, du compo pour harnais, des couleurs et vernis pour attelles de colliers, des huiles et graisses pour patentes de voitures et des onguents pour pieds de chevaux. Ces divers produits sont vendus sous la marque « à la Boule d'Or ».

La maison *Chambaud, Bracq et Cie* (19, Place de la Madeleine, Paris) exposait des cirages liquides. Elle a obtenu une mention honorable pour son exposition.

La maison *Em. Davignon* (202, boulevard de la Villette) exposait des cirages à harnais, marques l Etincelant et l'Idéal, du brillant pour cuivres, de la pâte à fourneaux, etc. Elle a obtenu une médaille de bronze pour son exposition.

La maison *Driard et Colas* (6, boulevard Edgar-Quinet, Paris) exposait des cirages pour métaux et pour parquets. Elle a obtenu une mention honorable pour son exposition.

La maison *Veuve Charles Leroy et Cie* (10, rue Collange, Levallois-Perret, Seine) exposait du cirage onctueux, des crèmes et cirages onctueux, noirs et de couleur, du noir chevreau mat et des encaustiques. Elle a obtenu une médaille d'or pour son exposition.

La maison *A. Malissard* (7 et 11, rue de Jouy, Paris) exposait du cirage pour harnais. Elle a obtenu, entre autres récompenses, une médaille d'argent (Paris, 1889).

La maison *Alfred Menetrel* (Maizières par Chevillon. Haute-Marne) exposait des encaustiques dits « Brillant à la ménagère », fabriqués en dix teintes pour la mise en couleur des parquets et des meubles, et des cirages pour cuir noir et jaune, marque « Excelsior ». Elle a obtenu une mention honorable.

La maison *Léon Menetrel* (51, rue des Petits-Champs, Paris) exposait des cirages divers.

La maison *Nicard Fortier* (140, rue de l'Ouest, Paris) exposait du cirage onctueux « Le Bossu », de la « Micardine » pour le nettoyage et l'entretien des cuivres et des métaux blancs, et de la pâte au Bossu pour la conservation et l'entretien des poêles et fourneaux. Elle a obtenu une médaille de bronze.

La *Nubian Manufacturing Company* (23, rue d'Hauteville, Paris) exposait des cirages pour chaussures et pour harnais. Cette société exploite une usine à la « Plaine Saint-Denis ». Elle a obtenu le rappel de sa médaille d'argent de 1889.

Madame Veuve Hyppolyte Rouland (60, rue Boursault, Paris) exposait des cirages et des produits à nettoyer et à polir les métaux. Elle a obtenu une médaille de bronze.

La maison *Achille Silvestre* (Montbard, Côte-d'Or) exposait des encaustiques, des cirages noirs et des cirages de couleurs diverses. Elle a obtenu une mention honorable.

La maison *Achille Tribouillet* (39, rue de Grand Tourcoing, Nord) exposait des encaustiques et des pâtes à polir. Elle a obtenu une médaille de bronze.

La maison *Henry Coppin* (8, rue Lallier, Paris) exposait de l'encaustique pulvérifuge pour l'entretien et l'assainissement des parquets. Comme il ressort des articles publiés dans le Bulletin de la Société des Ingénieurs et Architectes sanitaires de France (N^os^ de septembre et de novembre 1899), l'emploi de ce produit se recommande tout spécialement dans les casernes, les hôpitaux et les divers établissements publics. Il obstrue les rainures des parquets, imperméabilise leur surface, et évite totalement la production des poussières, si dangereuses souvent. Il est en outre d'un prix extrêmement modéré. Il a valu à M. Coppin une médaille de bronze à l'Exposition Universelle de 1900.

La maison *Calman et Johnson* (Liancourt, Oise) exposait des cires, des cirages liquides et des encaustiques. Elle a obtenu une mention honorable.

La maison *Delage et George* (100, Grande rue, Montrouge (Seine) exposait du « cirage du Lion Noir », de la « crème jaune du Lion Noir », de « l'encaustique du Lion Noir », de la pâte à polir les fourneaux, marque le « Lion Noir ».

Elle a obtenu, pour la première fois qu'elle exposait, une médaille d'argent à l'Exposition Universelle de 1900. Le « cirage du Lion Noir » est en effet le seul connu qui puisse s'employer indistinctement sur tous les cuirs. Il ne se mélange pas à l'eau, rend les cuirs absolument imperméables, et ne déteint pas sur les vêtements. Il a un brillant plus vif et plus durable que celui que fournissent les cirages ordinaires, et, malgré son prix relativement élevé, son emploi est, en raison de ses qualités, extrêmement avantageux.

La maison *Maurice Lefebvre* (7, avenue Charcot, Asnières) exposait de l'encaustique franco-américain, de la pâte à fourneaux « l'Incomparable », de l'insecticide Lefebvre (garanti pure Pyrèthre), de la crème chaussures old English et du noir chevreau.

Cette maison, fondée en 1897, a vu en trois années son chiffre d'affaires doubler. Elle occupe actuellement 2 ouvriers, 2 ouvrières, 1 comptable et 2 représentants. Son principal article de vente est l'encaustique franco-américain, et c'est la qualité vraiment supérieure de ce produit, qui a été la cause principale du rapide accroissement de son chiffre d'affaires. La maison Lefebvre a obtenu une mention honorable pour son exposition.

La maison *A. Marque* (Paris, 16, rue de la Tour-d'Auvergne) exposait des produits hydrofuges et antioxydes, et de l'encaustique pour parquets. Cette maison possède deux usines. La première et la plus ancienne, située à Nogent-sur-Marne, s'occupe de la fabrication des produits hydrofuges et des encaustiques A. Marque ; la seconde, située à Montreuil sous-Bois, s'occupe de la fabrication de couleurs pour peinture. La maison A. Marque possède deux spécialités qui ont

concouru, dans une très large mesure, à la prospérité actuelle de cette maison. Ce sont : « le Paroïd et le Marcoïd ».

Le paroïd est un produit doué de propriétés hydrofuges et antioxydes, inconnues jusqu'à ce jour. Allié aux essences, aux huiles, au goudron, à la benzine, aux vernis gras, il forme une série de produits divers, dont les applications peuvent varier à l'infini. C'est ainsi que le paroïd liquide donne, par addition de la couleur voulue, une excellente peinture, que, mélangé avec de l'huile de lin cuite, le paroïd fournit un excellent enduit hydrofuge, s'associant parfaitement aux couleurs minérales, et notamment au blanc de zinc ; que le goudron paroïdé est très apprécié pour la peinture des carènes de navires et des poteaux télégraphiques, que l'essence de térébenthine paroïdée se recommande pour l'imperméabilisation des étoffes, des bâches et des cordages, et qu'enfin, les graisses et les crèmes au paroïd sont inestimables pour l'entretien des cuirs.

Le marcoïd est un produit dérivé du paroïd à base de cire antiseptique et de vernis encaustique. Il se recommande pour l'entretien des parquets. Mis sous forme de « carbono-marcoïd », il devient un imperméabilisateur universel d'une valeur inappréciable.

Ces deux produits, marcoïd et paroïd, ont fait obtenir à M. A. Marque de nombreuses médailles et récompenses aux expositions, et notamment : une médaille d'argent (Rochefort-sur-Mer, 1899) et une médaille d'or (Pragues, 1899).

La Société Générale des cires françaises (Maison P. Troubat et Cie, Montluçon, Allier) exposait des cires jaunes, blanches et noires, des cierges, des encaustiques, des cirages et des pâtes à polir. Cette Société, que dirige avec tant de compétence la raison sociale Troubat et Cie, a pour but de développer l'agriculture en France. Après avoir installé une usine modèle à la Croix-Blanche, près Montluçon, et une seconde usine en Algérie, elle s'est créé d'importantes succursales dans les principales villes d'Europe, qui lui permettent de satisfaire la clientèle dans le plus bref délai possible, et de rayonner sur une vaste étendue. Son usine de France exploite les produits d'environ 100 000 ruches, celle d'Algérie, les produits d'environ 10 000 ruches. Elle fabrique les cires pour cierges et les cires pour pharmaciens, ainsi que divers autres produits qu'elle livre à sa clientèle sous la marque « produits impériaux russes » (encaustique pour meubles, brillant pour métaux, pâte pour l'entretien des fourneaux et « Abelhine » contre les maladies du cuir chevelu).

La Société Générale des cires françaises a obtenu de nombreuses récompenses aux diverses expositions, notamment : une médaille de bronze (Paris, 1889), une médaille d'argent (Bruxelles, 1897) et deux médailles d'or (Paris, 1900).

La Société Générale des cirages français (11, rue Beaurepaire, Paris) exposait des cirages, des encres et des pâtes à polir.

Cette Société, au capital de 8 000 000 de francs, est née de la fusion des deux plus importantes maisons de cirages français : celle de MM. E. Berthoud et Cie (successeurs de MM. Jacquand et fils), fondée en 1825, et celle de MM. A. Jacquot et Cie, fondée en 1828. Elle possède des usines à Saint-Ouen, à Lyon, à Moscou, à Odessa et à Santander.

Elle est en outre propriétaire des forges et acieries de Lochrist et de Kerglaw (près d'Hennebonts Morbihan). Son personnel ouvrier se compose de 5 500 ouvriers, dont près de 3 000 sont occupés, dans ses usines françaises. Sa fabrication comprend les cirages en pâtes, les cirages liquides, les encres, les produits de nettoyage et les cires diverses (cire à giberne, cire à cacheter, etc). Elle comprend en outre les boîtes nécessaires à l'emballage de ses divers produits ; et elle fabrique annuellement plus de 350 millions de boîtes et articles en fer-blanc de tous genres. Les rognures étamées provenant des déchets de cette fabrication de ferblanterie, sont désétamées par un procédé spécial, consistant, en principe, à transformer l'étain en acide stannique, à l'aide du nitrate de soude, puis à le précipiter par l'acide carbonique. La production d'acide stannique ainsi réalisée, s'élève à 42 000 kilogrammes.

La Société générale des cirages français a toujours eu à cœur le bien-être matériel de ses ouvriers. Elle a institué des caisses de secours en cas de maladie, et assure à ses ouvriers une retraite, après 25 ans de travail.

Elle a obtenu de très nombreuses récompenses aux diverses expositions, et notamment : dix médailles d'argent (Besançon, 1860 ; Bordeaux, 1865 ; Paris, 1867 ; Le Havre, 1868 ; Lyon, 1872 ; Ville du Cap, 1877 ; Moscou, 1882 ; Odessa, 1884 ; Paris 1878 (2 médailles) et cinq médailles d'or (Paris 1875, 1878 et 1889), (Amsterdam, 1883, et Anvers, 1885). Elle était hors concours et membre du jury aux expositions de Lyon, 1894, de Paris, 1889, et de Paris, 1900.

La maison *Louis Steiner* (Vernon, Eure) exposait un liquide du nom de « Lux luxuria », destiné au nettoyage et au revernissage des meubles. Ce liquide très apprécié des consommateurs donne un lustre éclatant aux meubles, il ravive et rajeunit le vernis, dissout les taches et fait disparaître les impuretés qui peuvent se trouver sur le bois. M. L. Steiner a obtenu pour son exposition deux médailles.

M. *Ferdinand Bideault* (13, rue des Juifs, Paris) exposait des pâtes à polir. Il a obtenu une mention honorable pour son exposition.

La maison *Dumoulin* (71, rue de Colombes, Asnières, Seine) exposait de la pâte flamande pour l'entretien et le nettoyage des fourneaux de cuisine, des poêles mobiles, des tabliers de cheminée, des tuyaux et ustensiles de construction en fonte lisse ou moulée, en tôle lisse ou en tôle brute. Elle a obtenu une mention honorable à l'Exposition de Bruxelles, 1897, et une médaille de bronze à celle de Paris, 1900.

La maison *Paret* (37, boulevard Ménilmontant, Paris) exposait des produits pour le nettoyage des objets, etc. Elle a obtenu une mention honorable.

La maison *Camille Robin et Cie* (Saint-Genon, Indre) exposait des tripolis légers de diverses nuances, des tellurines, des poudres sélénites, du brillant Argendor et de l'eau supérieure pour les cuivres. Elle a obtenu une mention honorable.

Eugène Naigeon fils (8, Passage Patay, Paris) exposait de l'eau d'or Naigeon. Ce produit d'excellente qualité est destiné au nettoyage des cuivres. Le jury de l'Exposition Universelle de 1900 (classe 87) lui a accordé une mention honorable ; mais M. Naigeon a refusé cette récompense, la jugeant insuffisante.

La maison *Oppenheimer frères* (21, rue de Cléry, Paris) exposait des cires.

La maison *Orange et Cie* (28, rue de Flandre, Paris) exposait des cires. Elle a obtenu le rappel de sa médaille d'argent de 1878.

XIII. — Dérivés de la cellulose.

La Société anonyme pour la fabrication de la soie de Chardonnet (Besançon, Doubs) exposait de la soie artificielle à base de cellulose nitrée. Cette Société au capital social de 2 000 000 francs a été fondée en 1891. Ses usines situées à Besançon, Doubs, utilisent une force de 600 chevaux et un personnel de 1 250 ouvriers et ouvrières. Elles s'occupent de la transformation de la pâte de bois et des déchets de coton en un produit visqueux, le collodion, qui, par passage à travers des filettes munies de tubes capillaires, se réduit en fils extrêmement ténus qui constituent la soie artificielle Cette soie ainsi obtenue est soumise ensuite au moulinage, au flottage et au titrage. Elle est douée d'un brillant supérieur à celui de la soie naturelle et est très légère (110 000 mètres pour le 80). Elle est utilisée dans la passementerie, les nouveautés et pour la trame des tissus pour robes et pour ameublements. La teinture en est très facile et rend admirablement bien toutes les nuances. L'inflammabilité en est égale à celle du coton. Les usines de la Société de Chardonnet en fabriquent journellement 1 000 kilogrammes. Fort remarquée aux expositions, elle a obtenu trois grands prix (Paris, 1888, Lyon 1894 et Paris 1900).

La Société générale pour la fabrication des matières plastiques (13, rue Caumartin, Paris) exposait du celluloïd sous diverses formes. Ce curieux produit entrevu par Alexandre Parkes de Burry Port en 1855 et fabriqué pour la première fois en France, par les frères Hyatt en 1876, est une variété de cellulose nitrée voisine de la cellulose binitrée additionnée de camphre. Il se présente sous la forme d'un corps solide homogène, transparent, inodore, insipide et d'une dureté comparable à celle du buis. Par le frottement ou la chaleur il dégage une légère odeur de camphre. Il est très mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité Son élasticité est comparable à celle de l'ivoire aux températures ordinaires. Il est très ductile et très malléable à chaud et peut prendre par moulage les empreintes les plus légères. A froid il est très dur, à 90° il se ramollit et devient plastique. De 90° à 110° il devient de plus en plus mou. Au-delà de 110° il n'est plus employable industriellement. Maintenu longtemps entre 130° et 140 il éprouve une décomposition partielle. A 195° il subit une décomposition vive et enfin à 240° il brûle avec une flamme jaunâtre fuligineuse. Il est inattaquable par l'eau, l'air, l'oxygène, l'hydrogène. L'acide azotique l'opalise d'abord et le détruit à la longue. L'acide chlorhydrique produits des effets analogues. L'acide sulfurique ne l'attaque pas sensiblement à froid, mais le détruit à chaud en le charbonnant. Dissous dans ses différents dissolvants (acide acétique cristallisable, alcool camphré, mélange d'alcool et d'éther, alcool méthylique pur, acétones, aldéhydes, éthers méthyliques, acétiques, propyliques, amyliques, etc.), il laisse reprécipiter le camphre et la pyroxyline par addition d'eau. L'alcool pur et l'éther agissent séparément avec une extrême lenteur en s'emparant du camphre combiné. La soude caustique le dissout rapidement à chaud.

Le celluloïd se prête à un grand nombre d'applications. Il se travaille comme le bois, l'ivoire, l'écaille. On peut le trancher, le tourner, le scier, le coller, le mouler, et le polir.

On le moule par pression dans des matrices métalliques chauffées soit par l'eau, soit par la vapeur.

Il est très employé pour la confection d'objets de tabletterie, on peut en obtenir de transparent et d'opaque, de coloré et d'incolore, Il sert à imiter l'écaille, l'ambre, le corail, l'ivoire, les jades, la nacre, etc., etc.

Il est très utilisé à la confection des peignes et des boîtes diverses, de porte-monnaie et de porte-cigare, etc Il sert à imiter les bijoux et à la fabrication des manches de couteaux, de cannes et de parapluie.

On l'emploie également dans la chapellerie et la maroquinerie, pour la fabrication d'objets de lingerie, de fleurs artificielles, de lampions pour l'éclairage électrique des fêtes publiques, d'accumulateurs, etc., etc.

C'est en 1880 que la Société des matières plastiques se mit dans son usine de la rivière Saint-Sauveur (près Honfleur) à fabriquer le celluloïd.

Pourvue de tous les perfectionnements matériels voulus et de deux laboratoires d'essais et de recherches, cette usine arriva rapidement à se faire connaître et la perfection des imitations ainsi que la bonne qualité de la matière qu'elle livrait firent bientôt, tant en France qu'à l'étranger, accorder la préférence à sa marque.

Elle devint par suite rapidement insuffisante et des agrandissements et des modifications importantes durent être apportés à son installation.

Actuellement elle occupe une superficie de plusieurs hectares et un personnel d'environ 200 personnes réparties en deux équipes, l'une de jour, l'autre de nuit. Quant à sa production, elle a triplé depuis sa fondation et est actuellement de 1 500 kilogrammes par jour.

La fabrication du celluloïd s'y opère en six phases distinctes :

1° Nitration de la cellulose ; 2° Blanchiment et séchage de la nitrocellulose ; 3° traitement de la nitrocellulose par des dissolvants appropriés ; 4° laminage ; 5° compression de la matière dans la forme voulue ; 6° débitage et séchage.

1° *Nitration de la cellulose.* — De nombreuses formules ont été préconisées à l'effet d'obtenir des celluloses solubles.

Les teneurs relatives en acides sulfurique et nitrique des mélanges capables de nitrer la cellulose peuvent, en effet, varier à l'infini. Néanmoins, des considérations économiques font que les diverses usines emploient toutes des formules de bains de nitration à peu près identiques.

Ces mélanges acides sont enfermés dans de grands bacs et maintenus à une température de 22° C. On y introduit la cellulose sous la forme dite « papier à cigarettes » à l'aide d'un dispositif spécial permettant un mouillage régulier et on l'y laisse pendant un laps de temps variant de 10 à 20 minutes suivant son épaisseur. Ensuite on l'essore et on la lave soigneusement à l'eau.

2° *Blanchiment.* — La nitrocellulose ainsi obtenue est alors broyée dans une pile à papier jusqu'à réduction en pulpe. Ce point obtenu, on la fait conduire par une pompe centrifuge dans des cuves de blanchiment où elle est traitée par l'eau de javelle. Après quoi on la lave, on l'égoutte, on l'essore de façon à réduire sa teneur en eau à 40 % environ et on la mélange avec du camphre pulvérisé.

3° *Mouillage.* — Le mélange ainsi obtenu est alors placé dans de grandes boîtes hermétiquement closes, arrosé d'alcool et additionné, suivant l'article à réaliser, de couleurs minérales ou organiques Au bout d'environ 24 heures de contact le dissolvant ayant pénétré dans toute la masse on la retire de la boîte, on la débite à l'aide d'un couteau et :

4° *Laminage.* — On la lamine entre des cylindres chauffés vers 60°.

5° *Compression.* — Puis on la comprime dans des caisses de presses chauffées à la vapeur.

6° *Débitage et séchage.* — Et l'on termine enfin la série des opérations en coupant les blocs ainsi obtenus en feuilles d'épaisseur déterminée et les séchant dans des étuves chauffées à 40° jusqu'à dessiccation complète.

L'usine de Saint-Sauveur qui a débuté par la fabrication de la matière pour ballons d'enfant et par l'imitation de l'écaille est arrivée petit à petit à faire de l'industrie du peigne la base de sa fabrication. Elle s'est occupée en même temps de lancer quelques nouveautés et elle a été la première notamment à fabriquer les moirés en celluloïd et une des premières à fabriquer les imitations d'ivoire et d'écailles.

Elle a réussi en outre à trouver un procédé de fabrication du celluloïd par substitution de la naphtaline au camphre ainsi qu'un nouveau mode de préparation de la soie artificielle basé sur la réaction de Schweitzer.

La Société générale pour la fabrication des matières plastiques était hors concours et membre du jury à l'Exposition Universelle de Paris 1900.

M. *Maurice Olivier* (15, rue d'Enghien, Paris) exposait de l'alcali cellulose, du viscose, du fibrol et du viscoïde. Les lecteurs du *Moniteur scientifique* ont été tenus au courant au fur et à mesure de leur apparition de ces nouveaux produits appelés à jouer un rôle considérable. Aussi ne faut-il pas s'étonner que, exposant pour la première fois, M. Maurice Olivier ait du premier coup obtenu un grand prix.

(A Suivre).

ANALYSE DU GAZ ACÉTYLÈNE BRUT ET SA PURIFICATION POUR L'ÉCLAIRAGE

Par le Dr A. Rossel, (Soleure) et le Dr A. Landriset (Genève)

La pureté du gaz acétylène, dépend, aussi bien de la méthode de décomposition du carbure par l'eau, que de la qualité du carbure lui-même.

La composition du gaz brut a souvent été indiquée, mais avec des résultats différents ; nous avons cru devoir faire des analyses (1) concluantes des carbures de nos usines, en prenant surtout en considération le mode de dégagement de l'acétylène : chute d'eau sur le carbure et chute de carbure dans l'eau.

Les gaz qui accompagnent l'acétylène peuvent être :

1° l'hydrogène ;
2° l'azote ;
3° l'oxygène ;
4° le méthane ;

qui, en faibles proportions, ne peuvent nuire à la qualité du gaz employé pour l'éclairage, et :

5° l'ammoniaque ;
6° les composés thioniques et surtout l'hydrogène sulfuré ;
7° l'hydrogène phosphoré ;

qui, même en petites quantités, nuisent à son économie.

Pour l'analyse des gaz qui peuvent accompagner l'acétylène, nous avons employé la méthode de Hempel, qui donne de bons résultats, mais que nous avons cependant modifiée, en changeant la disposition des robinets de la burette. Nous indiquons sommairement le procédé.

Nous obtenons de l'acétylène privé d'air atmosphérique, au moyen d'un flacon de 5 à 6 litres de capacité à deux tubulures, que nous remplissons d'eau. Cette eau est saturée avec de l'acétylène, en jetant successivement dans le flacon par petits morceaux 50 à 60 grammes de carbure. L'une des tubulures est munie d'un tube de dégagement, l'autre d'un tube à entonnoir, allant jusqu'au fond du flacon ; après avoir fermé le tube de dégagement, on ajoute environ 20 grammes de carbure et le gaz qui se dégage refoule l'eau du flacon par le tube à entonnoir ; l'acétylène ainsi privé d'air atmosphérique est employé à la détermination des gaz H, Az, O et CH^4. — L'amoniaque, les thiodérivés et l'hydrogène phosphoré sont dosés à part, avec un plus grand volume de gaz.

On met le flacon en communication avec un tube à chlorure de calcium et la burette de Hempel, remplie de mercure pur ; le robinet supérieur que nous avons modifié, est à trois voies et permet de chasser, en versant de l'eau dans l'entonnoir du flacon, tout l'air contenu dans les tubes, jusqu'à la surface du mercure. L'opération en est simplifiée et il est facile ensuite de remplir la burette de 100 centimètres cubes d'acétylène à la pression atmosphérique, que l'on note ainsi que la température.

Le gaz mesuré est introduit dans la burette à absorption de Hempel, remplie d'acide sulfurique fumant à (30 % SO^3) où il reste 24 heures en contact avec l'acide ; l'acétylène est complètement absorbé et les produits gazeux qui l'accompagnent sont jaugés en totalité. On détermine dans ceux-ci L'OXYGÈNE par absorption dans la pipette au pyrogallate de Hempel, L'HYDROGÈNE et le MÉTHANE par explosion et le reste indique l'AZOTE.

Dans nos analyses, nous n'avons pas constaté la présence du méthane, ce qui élimine l'existence des carbures d'aluminium dans les carbures analysés.

Ces carbures sont ceux du commerce, de nos usines et nous ne prenons en considération que les qualités donnant un minimum de 290 litres de gaz à 760 mm. et 15° au kilogr., suivant la convention de Nuremberg. Nos carbures, dans ces conditions donnent en moyenne 315 litres de gaz.

Différentes séries d'analyses d'acétylène, nous ont fourni les résultats suivants, dont nous indiquons les moyennes :

	Première série	Seconde série	Troisième série
Hydrogène	0,20 %	0,30 %	0,25 % en volume
Oxygène	0,10 »	0,10 »	0,15 » »
Azote	0,10 »	0,10 »	0,20 » »
Méthane	—	—	—

(1) Usines de carbures de la « Volta » Genève et Luterbach-Soleure.

L'*hydrogène* provient sans doute de petites quantités de calcium métallique répandu dans l'intérieur de la masse de carbure et qui décompose l'eau, avec production de ce gaz ; pour la seconde et la troisième série, nous avons employé des carbures fabriqués à dessin avec un excès de chaux ; la quantité de calcium ou d'hydrogène n'en a pas été augmentée d'une manière sensible. l'excès de chaux se volatilisant au four électrique, ou donnant, en fondant dans le carbure, des masses crystallines de bonne apparence, mais de plus faible rendement. On y trouve des cristaux de chaux crystallisée à reflets irissés, colorés par du fer, qui ont été souvent confondus avec des cristaux de carbure pur.

Dans toutes les analyses nous avons constaté la production de faibles quantité d'*oxygène* et d'*azote*, négligeables au point de vue de l acétylène employé pour l'éclairage. Il en est de même pour l'hydrogène et nous ne pouvons admettre que ce gaz puisse jouer un rôle prépondérant, dans les épreuves photométriques. Nous croyons donc pouvoir, à l'avenir, nous dispenser, pour la pratique, de prendre en considération, comme substances ayant une influence négative sur la qualité éclairante de l'acétylène, les gaz hydrogène, oxygène, azote et méthane quand les carbures et l'acétylène sont fabriqués d'une manière rationnelle.

Tous les carbures du commerce dégagent avec de l'eau de l'*ammoniaque* ; il suffit de faire tomber de l'eau sur du carbure, pour obtenir toutes les réactions qui caractérisent ce gaz. M. Rossel a montré que la magnésie qui accompagne la chaux, dans les calcaires dolomitiques, augmente la proportion d'ammoniaque que donnent les carbures et l'attribue à la réduction de la base ; il se produit du magnésium, qui en présence du carbure, brûle *à la surface* avec production d'*azoture de magnésium* Mg^3Az^2, lequel au contact de l'eau, donne de l'ammoniaque (1) :

$$Mg^3Az^2 + 3H^2O = 3\ MgO + 2\ AzH^3$$

M. Landriset, cependant, a constaté que les carbures exempts de magnésie donnent également de petites quantités d'ammoniaque. A cet effet, il a préparé du carbure avec du charbon et de la chaux purs, qui avec de l'eau dégagent, en même temps que l'acétylène, des quantités appréciables d'ammoniaque ; ce fait peut provenir de faibles quantités de calcium métallique, qui se comporterait comme le magnésiun en formant de l'azoture de calcium avec l'azote de l'air atmosphérique.

Nous avons constaté dans différents carbures les quantités d'ammoniaque suivantes *en les traitant par chute d'eau sur le carbure :*

1.	1 kilogramme de carbure = 300 litres d'acétylène livre	1,262 gr.	=	1628 cc.	AzH^3 (2)
2.	» » » » » » »	0,572 »	=	738 »	»
3.	» » » » » » »	0,556 »	=	726 »	»
4.	» » » » » » »	0,766 »	=	1005 »	»

En préparant de l'acétylène par chute d'eau sur le carbure, on doit donc, pour les conditions d'épuration, compter sur un dégagement d'ammoniaque allant jusqu'à 5 litres de gaz pour 1 000 litres d'acétylène.

Quand au contraire, le carbure tombe dans l'eau, *l'ammoniaque est presque en totalité* absorbée par l'eau du générateur de l'acétylène.

La *quantité de* SOUFRE, que nous avons déterminée dans l'acétylène, varie également d'une manière cousidérable, suivant que le gaz est obtenu par chute d'eau sur le carbure ou par la réaction contraire.

*La chute d'eau sur le carbure provoque le dégagement d'une grande partie du soufre du carbure à l'état d'*HYDROGÈNE SULFURÉ. *Tandis que quand le carbure tombe dans de l'eau en excès le dégagement d'hydrogène* EST NUL *et celui qui peut se produire reste dans les résidus à l'état de sulfure de calcium.*

Cette circonstance importante nous a engagés à construire un appareil de contrôle, pour constater les réactions qui peuvent se produire, quand le carbure est mis en contact avec une quantité d'eau plus ou moins considérable.

Cet appareil se compose d'un flacon de dégagement de 10 litres, contenant 5 litres d'eau. (voir la *fig.* p. 571)

Par les deux trous du bouchon en caoutchouc, passent une baguette de verre de 50 centimètres de longueur et un tube de dégagement pour l'acétylène. La baguette de verre à friction douce, est à sa base munie d'un crochet auquel on suspend un panier en zinc, percé de trous pouvant recevoir 25 grammes de carbure, brisé en petits morceaux Le tube de dégagement est en communication avec des flacons laveurs qui peuvent être transformés en flacons à réactifs et ceux-ci peuvent être reliés avec un gazomètre à cloche en zinc d'nne contenance de 10 litres et d'un diamètre de 10 centimètres ce qui permet une graduation très exacte. Un manomètre à eau, permet d'équilibrer exactement la cloche avec la pression asmosphérique.

(1) A. ROSSEL. — *Zeitschrift für Carbid ind Acetylenbileuchting*, page 205, 1898. — *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1901, Heft 4.

(2) Un litre d'ammoniaque dans les conditions normales pèse 0,775 gr.

Entre les flacons et le gazomètre nous avons intercalé un compteur à gaz, qui peut, sans inconvénient, être supprimé, la cloche du gazomètre, donnant des résultats très exacts.

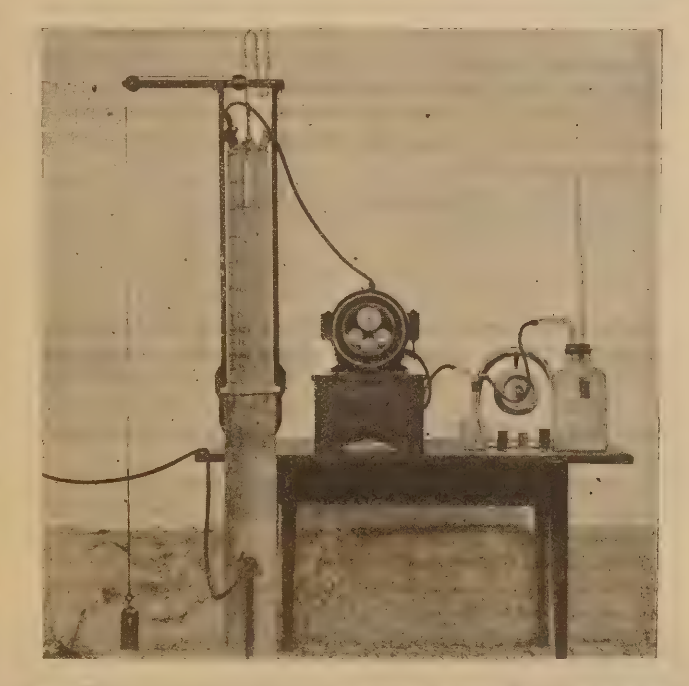
Après avoir suspendu au crochet du bâton de verre le petit panier avec 25 grammes de carbure pesés exactement, on fait plonger celui-ci entièrement dans l'eau ; l'acétylène conduit à travers une solution d'acétate de plomb, *ne donne aucune réaction, et ne contient par conséquent aucune trace d'hydrogène sulfuré.*

En décomposant successivement jusqu'à 500 grammes de carbure dans 5 litres d'eau, la température de l'eau ne s'élève pas au-delà de 35° C. ; en augmentant successivement la quantité de carbure jusqu'à 1250 grammes la température s'élève jusqu'à un maximum de 85° C. ; à ce moment seulement on constate la formation de trace de sulfure, dans le flacon laveur à acétate de plomb.

La liqueur brunit sans cependant qu'il se produise un fort précipité de sulfure de plomb.

Dans ces conditions nous n'avons remarqué aucune formation de produits polymères ou benzines.

Si au lieu de plonger, au moyen de la baguette de verre, le panier entièrement dans l'eau du, flacon à dégagement, on le fait plonger de manière à mouiller seulement une partie du carbure, on remarque dans le flacon laveur une forte production de sulfure de plomb, il y a donc dégagement d'un fort courant d'hydrogène sulfuré ; la température s'élève dans le carbure et dépasse 100° C. et il y a production de polymères de l'acétylène.



Appareil de A. Landriset et A. Rossel pour le contrôle du rendement du carbure et la détermination quantitative de l'ammoniaque, du soufre et du phosphore, contenus dans l'acétylène.

Comme le soufre ne se dégage pas complètement à l'état d'hydrogène sulfuré, on peut déterminé le soufre des composés volatils, en totalité, en conduisant le gaz dans de l'acétate de plomb et de là dans un second flacon renfermant de l'hypochlorite de soude *dilué* avec excès de soude ou directement l'acétylène dans l'hypochlorite. (On emploie le même réactif pour la détermination, quantitative, du phosphore). Le soufre est alors dosé à l'état d'acide sulfurique.

Nous considérons l'épuration de l'acétylène en ce qui concerne les *produits thiodérivés et surtout l'hydrogène sulfuré,* comme très importante. M. Landriset a fait l'observation, que le soufre brule dans l'acétylène, surtout quand les bruleurs ont un léger dépôt de charbon, non seulement à l'état d'acide sulfureux, mais à l'état de SO^3 qui avec l'humidité de l'air donne naissance à des vapeurs blanches et acres des plus désagréables et qui se composent en grande partie *d'acide sulfurique.* Dans un établissement mécanique de Genève, on a remarqué que depuis l'introduction de la lumière à l'acétylène, il se formait des taches de rouilles sur l'acier travaillé dans les ateliers. Ces taches étaient produites par l'acide sulfurique, qui était dû à la chute d'eau sur le carbure, sans épurateur.

Il suffit de changer le système pour obvier à ce grave inconvénient.

Nos analyses indiquent comme moyenne du *soufre* contenu dans le carbure 3 grammes par kilogramme ; cette quantité tombe à 1,5 $^0/_0$ mais peut s'élever aussi à 3,5 $^0/_0$. *Le maximum du soufre dosé dans le gaz* produit par le carbure tombant dans l'eau est de 0,021 grammes par 100 litres de gaz (ou 0,063 grammes pour 300 litres = 1 kilogramme de carbure) ce qui représenterait 14 centimètres cubes d'hydrogène sulfuré ou seulement 2 $^0/_0$ du soufre total du carbure qui seraient à éliminer par épuration ultérieure ; quand, par contre, on dégage de l'acétylène par chute d'eau sur le carbure, *le minimum de soufre* contenu dans l'acétylène est de 0,111 grammes par 100 litres de gaz ou 0,333 grammes par kilogramme de carbure, soit 222 centimètres cubes d'hydrogène sulfuré ou 11,1 $^0/_0$ de la quantité totale contenue dans le carbure

et qui doivent être éliminés par épuration ; avant d'aborder ce sujet, il nous reste à traiter la question de l'hydrogène phosphoré.

Le gaz acétylène brut *contient* toujours DE L'HYDROGÈNE PHOSPHORÉ. On constate sa présence à l'odeur du gaz, en oxydant au moyen de l'hypochlorite de soude dilué alcalin et faisant ensuite sur l'acide phosphorique produit, les réactions connues.

L'hydrogène phosphoré donne un précipité blanc *amorphe*, quand on fait barboter l'acétylène qui le contient dans une solution de sublimé corrosif dans de l'acide chlorydrique (Réactif Bergès : 10 grammes de sublimé dissous dans 80 parties d'eau et 20 parties d'acide chlorydrique à 30 °/₀). Le réactif peut-être employé pour le contrôle de la pureté de l'acétylène, cependant il *est peu sûr* car il est facile de confondre le précipité *amorphe* avec le précipité *cristalin* qui se forme toujours quand l'acétylène passe dans une solution de bichlorure de mercure acide et donne naissance à un sel double.

Par le choix de la matière première, pour la fabrication du carbure on peut atténuer de beaucoup la production d'hydrogène phosphoré dans l'acétylène. Il arrive rarement que le chimiste n'ait pas à sa disposition pour la fabrication du carbure de la chaux suffisamment pure, les calcaires ne renfermant que des traces très minimes de phosphates.

Cependant les cendres des cokes, renfermant toujours de faibles quantités de phosphore, l'acétylène brut, non purifié, n'est jamais exempt d'hydrogène phosphoré.

Le maximum de phosphore contenu dans les carbures de bonne qualité, ne dépasse pas 0,525 gramme par kilogramme de carbure. Un grand nombre d'analyses nous ont conduits aux moyennes suivantes :

Par kilogramme de carbure	0,063 gr. P.
» » » »	0,240 » .
» » » »	0,291 » .
» » » »	0,360 » .
» » » »	0,450 » .

On obtient la quantité de phosphore total en la déterminant dans les résidus de la fabrication de l'acétylène et dans les produits gazeux, ceux-ci étant traités à l'hypochlorite de soude et l'acide phosphorique précipité à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Il nous importait de connaître la quantité de phosphore dégagée à l'état d'hydrogène phosphoré ; la quantité totale étant donnée par les phosphates contenus dans les matières premières.

La moyenne de nos analyses indique pour 100 litres d'acétylène brut, 0,080 gramme de phosphore ou 55 centimètres cubes d'hydrogène phosphoré.

Quand il s'agit du *contrôle du carbure au point de vue du rendement en acétylène*, avec notre appareil, il est nécessaire de saturer l'eau du dégagement du flacon avec de l'acétylène. Cette opération est indispensable et a lieu dans le flacon même, en y jetant à deux reprises de 25 à 30 grammes de carbure pour 5 litres d'eau. Les chiffres suivants indiquent l'importance de la saturation pour les dosages, en même temps que l'exactitude de la méthode que nous employons de préférence pour le contrôle de la marche des fourneaux électriques et de la mise en caisse du carbure de bonne qualité Elle présente en effet l'avantage de faire connaître en très peu de temps la valeur d'un grand nombre d'échantillons, qui permettent d'établir une moyenne de fabrication exacte. Nous croyons pouvoir également recommander notre méthode pour les laboratoires de contrôle.

L'eau du gazomètre est saturée avec du sel marin et n'est pas remplacée ; on change l'eau du flacon de dégagement après 50 essais environ, en observant des intervalles suffisants pour que la température de l'eau de dégagement ne s'élève pas outre mesure.

CONTRÔLE DU CARBURE

I	Carbure pesé	Température de l'eau avant le dégagement	Température de l'eau après le dégagement	Acétylène calculé au rendement par kilogramme à 15° C et 760 millimètres	Température de l'eau du gazomètre
1	25 grammes	15° C	16° C	250 litres	15° C (1)
2	»	16° C	18° C	300 »	»
3	»	18° C	19° C	320 »	»
4	»	19° C	20° C	320 »	»
5	»	20° C	22° C	320 »	»
6	»	22° C	23° C	320 »	»

(1) 1 et 2 eau non saturée d'acétylène.

200 gramme ont élevé la température de l'eau de 7° C. L'eau n'étant pas saturée pour 1 et 2 le résultat pour les deux premiers essais, ne peut être exact, tandis qu'il reste le même, aussitôt que l'eau de dégagement n'absorbe plus d'acétylène.

II	Carbure pesé	Température de l'eau avant le dégagement	Température de l'eau après le dégagement	Acétylène calculé au rendement par kilogramme à 15° C et 760 millimètres	Température de l'eau du gazomètre
1	25 grammes	17° C	19° C	290 litres	15° C (1)
2	»	19° C	21° C	290 »	»
3	»	21° C	22° C	321 »	»
4	»	22° C	23° C	320 »	»

Si nous comparons les résultats donnés par notre appareil de contrôle, avec ceux obtenus avec les appareils pour l'éclairage, nous en concluons que les appareils à chute de carbure dans l'eau présentent des avantages incontestables. au point de vue de la pureté du gaz obtenu et nous avons pu nous assurer que les installations centrales d'acétylène des petites villes de Laupen et Worb près de Berne fonctionnent d'après ce système sans aucun inconvénient et à la satisfaction des abonnés et du public (2). La charge ne dépasse pas 50 kilogrammes pour 200 litres d'eau ; les conditions d'épuration sont strictement observées.

D'après ce qui a été dit, nous aurons à éliminer de l'acétylène employé pour l'éclairage, suivant que le gaz aura été obtenu par différents systèmes d'appareils.

De 0 à 500 centimètres cubes d'ammoniaque par 100 litres de gaz
» 0 à 250 » » d'hydrogène sulfuré par 100 litres de gaz
» 20 à 55 » » d'hydrogéne phosphoré par 100 litres de gaz

On doit en outre éviter la production de produits polymères.

Constatons dès l'abord le grand avantage qui consiste à noyer le carbure ; nous évitons par là une élévation de. température qui donne naissance aux polymères de l'acétylène. Tout appareil où le carbure mélangé avec de l'eau peut provoquer une élévation de température dépassant 100° C présente des inconvénients sérieux et c'est toujours le cas si le carbure n'est pas complètement mouillé, pendant le dégagement de l'acétylène ou si l'eau qui tombe sur le carbure produit un dégagement trop violent.

On produit en grandes quantités de l'acétylène à peu près pur, sans dégagement de produits polymères à la condition :

1° Que la température de dégagement ne dépasse pas 85° C

2° Que le gaz soit refroidi et suffisamment lavé avant de passer au gazomètre, ce que l'on obtient en faisant barbotter l'acétylène dans de l'eau. La quantité d'eau du laveur comporte la moitié de celle employée pour le dégagement du gaz.

Par ce simple procédé l'*ammoniaque* est complètement retenue, il ne reste plus qu'à combiner *de petites quantités de soufre et l'hydrogène phosphoré.*

On a proposé un très grand nombre d'épurateurs et de substances chimiques pour arriver à ce but.

Nous ne nous y arrêterons pas longtemps, *n'ayant trouvé aucun des moyens proposés pratiques et rationnels.* Plusieurs de substances dites épuratives sont vendues sous des noms de guerre, qui n'en augmentent guère la valeur et la controverse qui a eu lieu à leur sujet, a dévoilé plutôt leurs défauts que leurs qualités.

Notons 1° la méthode de M. A. Franck qui consiste dans l'emploi de *sels métalliques acides*, 2° celle de M. Ullmann exploitée par la société Hera qui utilise l'*acide chromique*, et 3° M. Lederkeuz qui recommande le chlorure de chaux (hypochlorite de calcium).

Ces trois méthodes exigent des épurateurs coûteux et compliqués que nous ne pouvons pas recommander.

Nos expériences nous ont appris que ces épurateurs sont inutiles quand le carbure tombe dans l'eau et lorsque le gaz soit suffisamment lavé.

A l'eau de lavage, nous ajoutons *de la chaux*, pour arrêter toute trace d'hydrogène sulfuré qui pourrait y être entraînée ; on peut sans inconvénient employer à cet effet la chaux résiduaire de la fabrication de l'acétylène qui n'occasionne aucune dépense.

Pour l'oxydation de l'hydrogène phosphoré nous proposons en nous basant sur les résultats

(1) 1 et 2 eau non saturée d'acétylène.
(2) Appareils de Pärli et Brunschwyler à Bienne (Suisse). Médaille d'or à l'Exposition de Paris.

obtenus, d'ajouter du chlorure de chaux (*hypochlorite de calcium*) A L'EAU DU GÉNÉRATEUR ; *en général 20 grammes suffisent pour un kilogramme de carbure,*

Cette quantité suffit, en effet, pour les carbures de bonne qualité, et en ajoutant quelques litres de chaux résiduaire aux eaux de lavages, on arrive à obtenir un gaz acétylène suffisamment pur pour toutes les conditions d'éclairage et qui ne dégagera pas en brûlant, de vapeurs d'acide sulfurique et d'acide phosphorique. En même temps le chlorure de chaux très dilué ne présente aucun des graves inconvénients constatés pour les épurateurs à l'hypochlorite concentré ou mélangé de sciure de bois. L'alcalinité et la production de chlorure de calcium empêchent tout dégagement de chlore ainsi que la production de chlorure d'azote.

En ajoutant du chlorure de chaux à l'eau de dégagement des générateurs à chute de carbure dans l'eau, nous n'avons plus constaté, au maximum, que la présence de très minimes quantités de phosphore dans 100 litres de gaz épuré.

1	0,2	milligramme	soufre et	8	milligrammes	phosphore
2	0,5	»	»	11	»	»
3	0,0	»	»	12	»	»
4	traces			7	»	»
5		»		22	»	»
6		»		14	»	»

Quantités tellement faibles qu'elles ne justifieraient pas l'emploi d'un système spécial de purificateur.

Probatum est. —

Nous terminons en rendant compte des résultats obtenus dans nos expériences *à propos de la pression* à donner au gaz acétylène pour l'éclairage.

Il est absolument nécessaire que les appareils exercent sur le gaz *une pression constante, variant le moins possible*. Les variations de 1 à 2 centimètres constatées au manomètre à eau sont un inconvénient pour le brûleur.

Un bon brûleur ainsi qu'une installation rationnelle n'exigent pas une pression supérieure à 60 millimètres d'eau, elle ne doit pas dépasser 7 à 8 centimètres.

Les deux installations que nous avons citées de Worb et de Laupen, ont des conduites qui dépassent deux kilomètres aussi bien pour l'éclairage public que pour celui des particuliers ; la pression constante est de 60 millimètres *sans perte de gaz* et la lumière est d'une constance absolue.

Le brûleur Bray donne une belle flamme, pour une pression *constante de 80 millimètres* ; si la pression diminue ou augmente, le gaz fume. Les brûleurs V. Schwarz (Nuremberg) et le nouveau brûleur Baehni Bienne (Suisse) tout en n'ayant pas les inconvénients des brûleurs Bray, ont une flamme à effet contant sans variations pendant plusieurs semaines et même des mois entiers si la pression du gaz ne varie pas sensiblement

L'épuration du gaz, d'après notre système, ne donne de bons résultats que quand l'appareil à acétylène fonctionne régulièrement, et à pression constante.

En résumé l'acétylène employé comme moyen d'éclairage public exige :

1° d'être produit par chute de carbure dans l'eau, en évitant que la température ne s'élève au dessus de 85°. Produit par un autre système, le gaz demande une épuration très énergique.

2° d'être lavé dans de l'eau contenant de petites quantités de chaux et de chlorure de chaux (résidus du générateur).

3° d'être privé d'ammoniaque, d'hydrogène sulfuré, de thiodérivés et d'hydrogène phosphoré. On arrive à ce résultat par l'eau de lavage et en ajoutant *à l'eau du générateur 20 à 25 grammes de chlorure de chaux* (hypochlorite de calcium du commerce) pour un kilogramme de carbure.

Comme réactifs, on emploie pour constater la pureté du gaz acétylène :

1° Pour l'ammoniaque : du papier de curcuma ou le réactif Nesler.

2° Pour l'hydrogène sulfuré, du papier réactif à l'acétate de plomb.

3° Pour les thiodérivés, oxydation au moyen de l'hypochlorite de soude dilué alcalin et détermination de l'acide sulfurique.

4° Pour l'hydrogène phosphoré le réactif Bergès (voir plus haut) ou l'odeur du gaz ; oxydation au moyen de l'hypochlorite de soude dilué et précipitation après le traitement à l'acide chloridrique et l'ammoniaque à l'état de phosphate ammonico-magnésien.

C'est grâce en partie à l'emploi de la lumière de l'acétylène que le percement de la partie nord tunnel du Simplon, fait de rapides progrès.

Les résultats obtenus par nos analyses sont nombreux et variés :

1° Connaissance exacte de la composition de l'acétylène produit par les carbures du commerce de bonnes qualités.

2° Production rationnelle de l'acétylène.

3° Conditions d'épuration.

En Suisse, l'acétylène devient de plus en plus l'éclairage des établissements industriels, surtout de l'industrie textile et des ateliers de mécaniques qui exigent une grande divisibilité de lumière, l'élimination des ombres portées et où le bec Auer est un grave inconvénient. La construction rationnelle des appareils éloigne absolument tout danger d'explosion.

Il nous reste à signaler dans le commerce deux espèces de carbures : *les carbures coulés et les carbures en pains.*

Pour les appareils à chute d'eau sur le carbure (lampes portatives), il faut éviter l'emploi de carbure en pains et exiger des fabricants la livraison de carbures coulés. Les carbures coulés sont durs et compacts, les carbures en pains sont poreux et offrent à l'attaque de l'eau une très grande surface qui est cause d'une élévation de température pouvant occasionner, dans le cas où le carbure n'est pas noyé ou entièrement submergé dans l'eau, de graves inconvénients.

Il nous reste à donner à l'appui de nos résultats de laboratoire un exemple d'installation centrale (comme il en existe plusieurs en Suisse) qui répond à toutes les exigences d'un éclairage central parfait :

Quantité de gaz employé en 1900 par la fabrique d'acétylène a Worb, près de Berne, 70 abonnés avec 1 460 becs, 40 lanternes publiques avec 1 800 carcels

Mois	Carbure employé	Gaz produit	Abonnés	Francs	Eclairage public
	kg.	m³	m³		m³
Janvier	2 030	566	438	876	128
Février	1 480	425	325	650	100
Mars	1 170	335	249	498	86
Avril	758	217	150	300	67
Mai	650	182	122	244	60
Juin	497	129	90	180	39
Juillet	500	156	91	182	65
Août	748	230	147	294	83
Septembre	860	294	195	390	99
Octobre	1 450	491	338	676	153
Novembre	1 800	596	468	936	128
Décembre	2 107	649	482	964	167
	14 050	4 270	3 095	6 190	1 175

par kilogramme de carbure 304 litres d'acétylène.

16	carcels	coûtent	2,3 Cts.	par heure
20	»	»	3	»
30	»	»	3,6	»
35	»	»	4	»

14 050 kg. à 30 Cts.	Fr. 4 215	
Dépenses	» 1 000	
	Fr. 5 215	
Abonnés		Fr. 6 190
Municipalité		» 750
Eclairage public		» 1 200
	Fr. 5 215	Fr. 8 140

Budget pour 1901

Gaz aux particuliers à Fr. 2. le m³	Fr. 7 000
Location des compteurs	» 300
Eclairage public	» 1 950
	Fr. 9 250
Dépenses pour 15 000 kgs. de carbure à 30 Cts.	Fr. 4 500 »
Traitements	» 1 000 »
Intérêt de Fr. 35 000 à 4 1/4 %	» 1 847,50
Impôts	» 50 »
Prolongement de la conduite	» 300 »
Indemnités	» 50 »
	Fr. 7 387,50
Amortissement	Fr. 1 862,50
	Fr. 9 250 »

Ces chiffres sont officiels et extraits des régistres du contrôle de le société de Worb, près de Berne.

L'éclairage de cette localité, installé depuis trois ans, dans les conditions indiquées, est de toute beauté et donne aux habitants toute satisfaction, sans qu'il se soit produit le moindre accident.

En Suisse, un nouveau règlement concernant l'emploi de l'acétylène, *interdit* les appareils à chûte d'eau sur le carbure. Ce dispositif est exceptionnellement toléré pour les petits appareils, tels que les lampes portatives.

SUR LA PRÉTENDUE FABRICATION DE L'EAU OXYGÉNÉE COMMERCIALE PAR L'ACIDE OXALIQUE

Par **M. Auguste Nicolle.**

Au mois de février dernier, j'ai eu entre les mains une eau oxygénée falsifiée soi-disant avec de l'acide oxalique. Il était étonnant que ce produit puisse être employé, car l'eau oxygénée contenait des sels de calcium, additionnée d'oxalate ammonique, elle se troublait et donnait un précipité blanc.

La note publiée par M. Arth dans le *Moniteur scientifique* de juillet 1901, page 435, éclaire suffisamment et montre que le précipité supposé d'oxalate calcique est du bioxyde de calcium hydraté.

Le but de la présente note est de montrer jusqu'à quel point il faut se montrer méfiant vis-à-vis des caractères soi-disant spéciaux regardés par des analystes comme caractéristiques. En effet, si au lieu de démontrer la présence de l'acide oxalique par sa réduction au permanganate qui n'est pas caractéristique de ce corps, on avait *isolé* et produit des cristaux d'acide oxalique $C^2O^4H^2$, $2 H^2O$, ces cristaux donnant les réactions *propres* de l'acide oxalique, point de fusion, volatilisation sans résidu, production d'acide formique, d'oxyde de carbone, etc., l'erreur n'aurait pu avoir lieu et il ne saurait y avoir aucune confusion.

La méthode proposée était donc inexacte et j'ai eu également à rechercher la présence de l'acide oxalique dans une eau oxygénée.

Voici le procédé que je recommande :

« On évapore au bain-marie en présence d'un excès de soude caustique pure, suffisant pour rendre franchement alcalin 500 centimètres cubes d'eau oxygénée. Le résidu de l'évaporation bien sec, est dissous dans l'acide nitrique étendu et un peu d'eau (50 centimètres cubes environ) ; on additionne de nitrate ou chlorure de calcium puis d'un excès très notable d'ammoniaque. Le précipité obtenu est chauffé en présence de la solution et lavé par décantation jusqu'à ce que l'eau de lavage ne renferme aucun sel soluble. On met alors sur le précipité bien lavé et débarrassé de la majeure partie de l'eau, 30 centimètres cubes acide sulfurique pur, titrant 35 à 40° Baumé. On chauffe à 50° et l'on filtre. La liqueur filtrée réunie aux eaux de lavage est concentrée dans le vide (60 à 70 centimètres de mercure minimum) au bain-marie jusqu'à ce que le volume du liquide ne soit pas supérieur à 30 centimètres cubes environ. Par refroidissement, l'acide oxalique, s'il en existe, se séparera, et l'on pourra ainsi le *caractériser comme l'indique Frésenius*.

En suivant cette méthode je n'ai pu obtenir aucune trace d'acide oxalique et il était permis de remarquer le non-possumus de la présence de ce corps dans l'eau oxygénée pour les raisons suivantes :

1° L'eau oxygénée incriminée contenait des sels de calcium ;

2° Elle se troublait nettement par les oxalates solubles.

ESSENCES. — PARFUMS

Sur l'essence douce d'écorce d'orange.

Par **M. Karl Stephan.**

(*Journal für practische Chemie* 23, 1900, p. 523).

L'huile essentielle que l'on extrait de l'écorce d'oranges douces renferme, suivant O. Wallach ([1]), au moins 90 % de limonène droit. Le reste est formé par différents composés oxygénés, qui sont le véhicule de l'arôme d'orange. Ces composés ont fait l'objet de nombreuses recherches, mais leur nature chimique est encore entièrement inconnue.

Le premier travail se rattachant à ce sujet est de C. R. A. Wright ([2]). Il a isolé par distillation fractionnée un alcool répondant à la formule $C^{10}H^{16}O$ et bouillant entre 216 et 218°. Cet alcool serait identique au myristicol de l'essence de noix muscat. F. W. Semmler ([3]) a trouvé du citral dans le reste oxygéné de l'essence d'orange, tandis que Flatau et Labbé ([4]) y ont décelé la présence de citronellal et un aldéhyde bouillant à une température un peu moins élevée. Ces chimistes affirment, en outre, que, par la saponification de la portion bouillant au-dessus de 177°. ils ont obtenu un acide liquide non saturé qui renfermerait 21 atomes de carbone dans sa molécule. Ils ont également étudié le résidu peu soluble dans l'alcool de l'essence d'orange et constaté qu'il était formé par un éther fusible entre 64 et 65°.

Ernest J. Parry ([5]) s'est aussi occupé de l'essence d'orange, mais il n'y a démontré, d'une manière probante, que la présence de linalool.

On voit que nos connaissances sur cette essence, qui est tant employée en parfumerie, sont bien restreintes et peu certaines.

La cause en réside dans ce que tous ceux qui se sont occupés de cette essence n'ont pu mettre en œuvre que des quantités relativement petites de matière première — 500 à 1 000 grammes pour la plupart — ce qui rendait impossible de pousser assez loin la purification des substances dont elle se composait et d'en déterminer avec certitude la nature. Il semble aussi que, dans quelques cas, l'essence employée pour les recherches avait été falsifiée.

Pour instituer, avec quelque chance de succès, de nouvelles recherches sur l'essence d'orange, recherches commandées par les résultats contradictoires obtenus jusqu'à présent, j'ai employé 42 kilogrammes d'essence d'orange, dont la pureté a été établie par les méthodes usuelles.

Cette essence possédait les propriétés suivantes :

Densité : 0,851 à 18°; rotation optique : + 96°,3 à 20°; n_D à 20° : 1,47245; résidu de distillation : 2,29 %.

Pour séparer les terpènes, l'essence a été soumise à la distillation fractionnée à 14 millimètres de pression. Les fractions suivantes ont été recueillies :

I. 62 à 64°. Densité : 0,847 à 15° ; rotation optique : + 100°,47' à 20°. . .	92 %
II. 64 à 100°. Densité : 0,869 à 15° ; rotation optique : + 65°,0' à 20°. . .	5 »
Résidu	3 »
	100 %

La fraction II pesait 2,1 kil.; mais elle renfermait encore des quantités considérables de limonène, qui ont été éliminées par distillation fractionnée réitérée. Il n'est resté, après cette purification, que 530 grammes d'essence qui ont été employés pour les recherches.

Aldéhyde

Comme, d'après les résultats obtenus par Semmler, Flatau, Labbé et Parry, l'essence d'orange renfermerait des aldéhydes — citral, citronellal et un aldéhyde à point d'ébullition moins élevé — les 530 grammes d'essence ont été agités pendant longtemps avec une solution de bisulfite de soude. Il y a eu formation rapide d'un composé cristallin Celui-ci a été lavé à l'alcool et à l'éther jusqu'à ce qu'il soit devenu inodore, et décomposé ensuite à chaud par une solution étendue de soude. L'aldéhyde mis en liberté bouillait entre 93 et 94°, à 12 millimètres de pression. L'analyse et l'étude des propriétés de cet aldéhyde a démontré que l'on se trouvait en présence de l'aldéhyde décylique normal.

Densité : 0,828 à 15°; indice de réfraction : $n_D 15° = 1{,}42977$; rotation optique : ± 0°; point d'ébullition à 755 millimètres de pression : 207 à 209° (décomp.).

Réfraction moléculaire

Calculé d'après les données observées	Calculé d'après les increments de réfraction ([6])
48,10	48,34

Analyse élémentaire

C.	76,5 ; 76,9 %	Théorie : $C^{10}H^{20}O$.	76,9 %
H.	12,7	»	12,8 »

(1) *Ann. der chemie*. t. CCXXVII, p. 289 (1884). — (2) *Chem. News*, t. XXVII, p. 260.
(3) *Berichte*, t. XXIV, p. 202. — (4) *Bull. soc. chim.*, 1898, p. 361.
(5) *Chemist and Druggist*, 1900, pp. 462 et 722. — (6) Conrady. — *Zeitsch. f. physik. chem.*, 1889, p. 21[illegible].

Avec la β-naphtylamine et l'acide pyrotartrique, on a obtenu un acide naphtocinchonique cristallisant en aiguilles blanches et fondant à 237° après plusieurs recristallisations dans l'alcool étendu.

Analyse : C.	79,0 %	Théorie : $C^{23}H^{24}AzO^2$.	79,0 %
» H.	7,5 »	»	7,7 »
» Az	4,3 »	»	4,0 »

L'oxydation par l'oxyde d'argent a fourni de l'acide cuprique normal.

Point d'ébullition à 753 millimètres de pression : 267 à 268°; point d'ébullition à 18 millimètres de pression : 169 à 171°; point de fusion : + 30°; densité à 30° : 0,895; densité à 37° : 0,889; n_D 30° = 1,43078. L'acide ne fixe pas de brome. L'analyse du sel d'argent a donné les nombres suivants :

	C. . . . 42,80 %	H. . . . 6,83 %	Ag. . . . 38,72 ; 38,81 %
Théorie : $C^{10}H^{19}O^2Ag$:	C. . . . 43,01 »	H. . . . 6,81 »	Ag. . . . 38,70 »

L'odeur de l'aldéhyde décylique normal suffisamment étendu rappelle nettement celle de l'écorce d'orange. Les 530 grammes d'essence purifiée, comme il a été décrit plus haut, ont fourni 70 grammes d'aldéhyde décylique, soit 3,2 %.

Chose très remarquable, pas une trace de citral n'a été retirée du composé bisulfitique, ni de la lessive-mère examinée avec soin, alors que Semmler a décelé, avec toute la certitude voulue, la présence de cet aldéhyde dans l'essence d'orange qu'il a étudiée, malgré la quantité relativement faible d'essence mise en œuvre (500 grammes). Il y a donc lieu de supposer que l'essence examinée par Semmler avait été falsifiée au moyen d'essence de citron.

Cette supposition est d'autant plus vraisemblable que le travail de Semmler date de 1891, c'est-à-dire d'une époque à laquelle on n'était pas encore à même de juger de la pureté d'une essence d'orange autrement que par son odeur. La falsification au moyen de l'essence de citron était très fréquente dans le commerce. En 1893, Schimmel et Cie ont assigné à l'essence d'orange une rotation optique d'au moins + 95°, et dès lors cette falsification est devenue impossible. Dans une lettre privée, M. Semmler me fait savoir qu'il ne se porte nullement garant de la pureté de l'essence qu'il avait entre les mains en 1891 ; il considère comme très possible la falsification au moyen d'un produit contenant du citral.

Parry, qui aurait également constaté la présence de citral dans l'essence d'orange, ne base sa conclusion que sur la transformation de cet aldéhyde en un acide β-naphtocinchonique, dont il n'indique pas même le point de fusion. Il est inutile d'insister sur le peu de valeur de cette observation.

Flatau et Labbé affirment encore avoir retiré de l'essence d'orange de petites quantités de citronellal, sans apporter aucune donnée analytique à l'appui de leur assertion. Comme, dans les 42 kilogrammes d'essence d'orange employés dans ces recherches, je n'ai pas trouvé trace de citronellal, l'assertion de Flatau et Labbé est sujette à caution.

Ethers et alcools

Expérience préliminaire. — L'essence, débarrassée de l'aldéhyde décylique au moyen du bisulfite de soude, ne diminuait pas de volume par l'action de l'acide cyanacétique en solution alcaline et était, par conséquent, exempte d'aldéhydes. Elle avait les propriétés suivantes : Densité : 0,896 à 15°; rotation optique α_D = + 42°,2′ à 21°; indice de saponification après acétylation : 202,2, ce qui représente 65,5 % d'un alcool en $C^{10}H^{18}O$.

Pour déterminer la nature — primaire, secondaire ou tertiaire — des alcools contenus dans l'essence d'orange, on a eu recours à la méthode basée sur l'emploi de l'anhydride phtalique. 1,8 gr. d'essence ont exigé 0,0541 gr. d'anhydride phtalique, ce qui correspondait à 18,8 cc. de potasse caustique demi-normale. Exprimé en $C^{10}H^{18}O$, ce nombre représente 8,1 %. L'essence renfermait donc des alcools primaires, tandis que la portion principale était formée par des alcools tertiaires, notamment par du d-linalool et du d-terpinéol, comme on verra par la suite.

L'indice de saponification de l'essence était de 17,4, ce qui dénotait la présence d'éthers.

Avant d'aller plus loin dans le traitement de la totalité de l'essence, il fallait déterminer les caractères des groupes alcooliques existant dans l'essence à l'état d'éthers. A cet effet, 100 grammes d'essence ont été traités par l'anhydride phtalique pour éliminer les alcools primaires, et le résidu a été saponifié et de nouveau soumis au traitement à l'anhydride phtalique. On n'a pu déceler de cette manière la présence de nouvelles quantités d'alcools primaires, ce qui prouve que, dans l'essence d'orange, les acides sont engagés dans des combinaisons avec des alcools secondaires ou tertiaires sous forme d'éthers.

Saponification. — Ce qui restait d'essence (380 grammes) a été saponifié par la potasse alcoolique. L'alcool et l'huile non saponifiée chassés par distillation, les lessives de saponification ont été évaporées à siccité dans un courant d'anhydride carbonique et le résidu a été bouilli avec une quantité modérée d'alcool absolu.

Les sels potassiques dissous par l'alcool ont été évaporés, le résidu a été repris par l'eau, la solution aqueuse a été acidulée et épuisée par l'éther. L'extrait éthéré a fourni un acide huileux qui bouillait entre 123 et 125° à 9 millimètres de pression et avait une densité de 0,924 à 15°.

En raison de la présence d'une petite quantité d'un acide contenant de l'azote, le produit obtenu était fluorescent. Mais, par lavage à l'acide chlorhydrique étendu, il a pu être purifié et identifié. Le produit en question n'était autre que l'acide caprylique normal. A titre de comparaison, on a préparé de l'acide

caprylique par oxydation de l'aldéhyde octylique retiré de l'essence d'héracleum. Les deux acides possédaient les propriétés suivantes :

	Acide caprylique	
	Essence d'héraclum	Essence d'orange
Densité à 15°	0,917	0,927
Point de fusion	+ 16°	+ 15°
Point d'ébullition à 762 millimètres	236 à 237	235 à 237°
n_D à 25°	1,42635	1,42706

L'acide ne fixait pas de brome. Le sel d'argent était facile à préparer et pouvait être obtenu à l'état pur après deux recristallisations dans l'alcool. Le dosage de l'argent a donné les nombres suivants :

Ag. . . . . . 42,52 ; 42,96 % Théorie : $C^8H^{15}O^2Ag$. . . . . . 43,02 %

En dehors de l'acide caprylique, le produit de saponification ne contenait aucun autre acide.

Alcools

L'essence saponifiée et rectifiée a été séchée et traitée par l'anhydride phtalique.

A) Portion non éthérifiée par l'anhydride phtalique

La portion qui n'est pas entrée en combinaison avec l'anhydride phtalique a été soumise à la distillation fractionnée à la pression de 22 millimètres.

1° Fraction 71 à 91° : 9,5 gr. ; densité à 15° : 0,853 ; rotation optique à 20° : + 67°,53′ ;
2° Fraction 91 à 99° : 20,5 gr. ; densité à 15° : 0,863 ; rotation optique à 20° : + 27°,0 ;
3° Fraction 99 à 100° : 67 grammes ; densité à 15° : 0,875 ; rotation optique à 20° : + 22°,1′ ;
4° Fraction 100 à 101° : 69 grammes ; densité à 15° : 0,883 ; rotation optique à 20° : + 30°,0′ ;
5° Fraction 101 à 106° : 68 grammes ; densité à 15° : 0,896 ; rotation optique à 20° : + 43°,53′ ;
6° Fraction 106 à 113° : 74 grammes ; densité à 15° : 0,925 ; rotation optique à 20° : + 69°,47′ ;
7° Fraction 113 à 120° : 55 grammes ; densité à 15° : 0,924 ; rotation optique à 20° : + 30°,38′.
Résidu : 10 grammes.

L'odeur des fractions 2 à 5 dénotait le linalool. En effet, après plusieurs rectifications, un produit a été obtenu, qui avait les propriétés suivantes :

	Produit obtenu	Linalool pur
Densité à 15°	0,869	0,870 à 0,875
$[\alpha]_D$ 20°	+ 19°,18	variable
Point d'ébullition à 760 millimètres	198 à 200°	197° à 199°
Point d'ébullition à 12 millimètres	86°	85 à 86° (10 mm.)
n_D	1,46488 à 15°	1,46300 à 20°

Réfraction moléculaire

Calculé d'après les données observées	Calculé d'après les increments de réfraction en admettant deux liaisons éthyléniques
48,93	48,86

La rotation + 19°,18′ montre que l'on était en présence du linalool droit (coriandrol). L'oxydation de cet alcool par le mélange chromique a fourni du citral. Comme on ne connaissait pas encore de dérivé de linalool solide et que les constantes données plus haut ne semblaient pas suffisamment concluantes, 70 grammes de ce linalool droit ont été traités par de l'acide formique et transformés ainsi en terpinéol gauche. Celui-ci possédait les propriétés suivantes :

Densité à 15° : 0,439 ; point de fusion : 35 à 36° ; n_D 19° : 1,48151 ; $[\alpha]_D$ 17° : 2°,27′.

Avec le nitrite d'amyle et l'acide chlorhydrique, on a obtenu le nitroso chlorure, fusible à 112°, et avec le carbanile, le terpinylphényluréthane, fusible à 113°. La présence de d-linalool dans l'essence d'orange est donc rigoureusement démontrée.

Les fractions 6 et 7 se sont solidifiées dans un mélange réfrigérant.

Les cristaux séparés de la liqueur-mère et séchés sur des plaques poreuses étaient formés par du d-terpinéol et avaient les propriétés suivantes :

	Terpinéol extrait de l'essence d'orange	Terpinéol extrait de l'essence de Cajeput	Terpinéol obtenu par transposition du d-linalool
Densité à 15°	0,938	0,935 à 0,940	0,939
Point de fusion	38 à 40°	35°	35 à 36°
n_D 25°	1,48322 à 18°	1,48053 à 23°	1,48151 à 19°
$[\alpha]_D$	+ 95°,9′	inactif	— 2°,27′ à 19°
Point d'ébullition à 760 millimètres	219 à 221°	217 à 218°	»

La densité, la réfraction et la rotation ont été déterminées sur la substance amenée à l'état de surfusion. Les nombres donnés à titre de comparaison dans le tableau ci-dessus se rapportent à du terpinéol inactif extrait de l'essence de cajeput. Les différences de point de fusion et de point d'ébullition sont celles que l'on observe généralement entre les corps optiquement actifs et inactifs. Il s'agit ici d'un terpinéol naturel actif et dont la rotation a atteint une valeur qui n'a pas encore été observée jusqu'ici.

Réfraction moléculaire

Calculé d'après les données observées	Calculé d'après les incréments de réfraction en admettant une double liaison
47,43	47,16

Avec le nitrite d'amyle et l'acide chlorhydrique, le d-terpinéol a fourni facilement un nitrosochlorure, lequel a été transformé au moyen de pipéridine en terpinylnitrolpipéridure. Le point de fusion de celui-ci était situé entre 154 et 155°, tandis que le dérivé analogue, préparé avec du terpinéol inactif, fond à 159°.

La rotation spécifique a été déterminée en solution dans l'alcool à 96 °/₀ à la température de 21°.

$\alpha = +3°,29'$; D 21° = 0,8194 ; P = 6,035 °/₀ ; T = 21°

D'où on a :

$$[\alpha]_D\ 21° = +70°,21'$$

Analyse élémentaire du terpinylnitrolpipéridure :

	C. . . .	67,19 °/₀ ;	H. . . .	10.47 °/₀
Théorie : $C^{20}H^{18}O^2Az^2.\ C^5H^{10}$:	C. . . .	67,12 »	H. . . .	10,47 »

Abandonné pendant plusieurs jours avec de l'isocyanate de phényle, le d-terpinéol s'y combine intégralement pour former du terpinylphényluréthane. Après trois recristallisations dans l'alcool étendu, celui-ci a été obtenu à l'état pur. Point de fusion : 111 à 112°.

Analyse élémentaire :	C. . . .	74,74 °/₀	H. . . .	8,57 °/₀
Théorie : $C^{10}H^{17}O.\ CO.\ AzH.\ C^6H^5$:	C. . . .	74,73 »	H. . . .	8,42 »

Il résulte de toutes ces expériences que les portions non éthérifiées par l'anhydride phtalique se composaient de parties à peu près égales de d-linalool (coriandrol) et de d-terpinéol.

L'alcool bouillant entre 216 et 218°, découvert par Wright et qui serait identique avec le myristicol, n'était donc autre chose que du d-terpinéol.

B) Portions éthérifiées par l'anhydride phtalique

Les portions éthérifiées par l'anhydride phtalique ont été saponifiées, rectifiées dans un courant de vapeur et soumises à la distillation fractionnée dans un courant de vapeur. La principale portion du liquide a passé entre 98 et 101°. Rendement : 30 grammes. L'odeur de cette fraction ressemblait, à s'y méprendre, à celle du citronellol, ce qui a fait conclure à la présence de cet alcool. Mais les constantes étaient autres. De plus, l'analyse du phényluréthane, ainsi que l'oxydation de cet alcool en acide pélargonique $C^9H^{18}O^2$, ont montré que l'on était en présence de l'alcool nonylique normal, dont l'existence dans la nature n'a pas encore été observée jusqu'ici. Il avait les propriétés suivantes :

Densité à 15° : 0,840 ; rotation optique : ± 0° ; $n_D = 1{,}43582$.

Comme le citronellol, cet alcool résiste à l'action de l'acide formique : il ne s'y combine que pour former un formiate. C'est pour cette raison qu'il a pu être débarrassé des petites quantités de linalool et de terpinéol qui l'accompagnaient par transformation en formiate et saponification ultérieure Avec le carbanile, il a fourni un phényluréthane qui, recristallisé à plusieurs reprises dans l'alcool, fondait entre 62 et 64°.

Analyse élémentaire :	C. . .	72,9 °/₀	H. . . .	9,1 °/₀	Az. . .	5,6 °/₀
Théorie : $C^9H^{17}O.\ CO.\ AzH.\ C^6H^5$:	C. . .	73,0 »	H. . . .	9,5 »	Az. . .	5,3 »

Oxydé au moyen de mélange chromique, l'alcool a donné un aldéhyde dont l'odeur ressemblait à celle du citronellal et qui a été transformé en un acide fusible à 15° par oxydation au moyen d'oxyde d'argent.

L'analyse du sel d'argent a montré que l'on avait effectivement affaire à l'acide pélargonique.

Ag. . . . 41,1 ; 41,1 °/₀ Théorie : $C^9H^{17}O^2Ag$. . . . 40,7 °/₀

Il est donc prouvé que l'alcool décrit plus haut est l'alcool nonylique normal.

L'essence d'orange, débarrassée des terpènes, montrait une fluorescence marquée. Parry a déclaré que cette fluorescence était due à la présence de l'éther méthylique de l'acide anthranilique. Une expérience préliminaire a montré que le corps en question n'existait dans l'essence que dans une proportion qui variait de 0,01 à 0,001 °/₀.

Etant donnée la quantité minime de cette substance — 0,42 à 4,2 gr. dans les 42 kilogrammes d'essence — et l'impossibilité de l'isoler sans abîmer l'essence (il aurait fallu l'agiter avec de l'acide sulfurique), je n'ai pas chercher à l'isoler. Mais elle doit jouer un rôle important dans la formation de l'arome d'orange.

Le résidu

En évaporant l'essence d'orange au bain-marie jusqu'à poids constant, il est resté 2,28 % d'une masse cireuse, qui avait une saveur amère et sentait encore l'essence d'orange. Bien entendu, la même masse cireuse s'obtient aussi comme résidu (3 %) lorsqu'on distille l'essence dans un courant de vapeur. Ce résidu est peu soluble dans l'alcool et peut être purifié par ébullition avec ce solvant. Ainsi débarrassé des impuretés qui l'accompagnaient, le résidu fondait entre 67 et 68° et avait un indice de saponification de 65. Comme il a déjà été mentionné par Flatau et Labbé, le résidu semble être formé par un éther qui, cependant, est difficile à saponifier. Des lessives de saponification, on a pu retirer un acide solide et saturé, fusible entre 77 et 78° et dont le sel de baryum, a donné à l'analyse des nombres correspondant à peu près à l'acide cérotique $C^{27}H^{54}O^2$.

En épuisant par l'éther les lessives de saponification, on a isolé une huile qui s'est solidifiée par le froid. Séchée sur des plaques de porcelaine dégourdie et recristallisée dans l'alcool, elle a fourni un corps fusible à 138°. L'analyse a donné des nombres répondant à la formule $C^{28}H^{48}O^2$,

	C. . . .	81,8 ; 81,8 %	H. . . .	11,6 ; 11,7 %
Théorie : $C^{28}H^{48}O^9$:	C. . . .	81,5	H. . . .	11,6

Dissous dans le chloroforme, ce corps a donné, avec l'acide sulfurique concentré, la réaction de Liebermann (1) (cholestérine). Il semble donc se rattacher à la classe de phytostérines.

Abandonné pendant plusieurs jours dans un endroit chaud avec de l'acide sulfurique à 32 %, ce résidu a fourni, par le refroidissement de la solution sulfurique, de beaux cristaux jaunes.

Ceux-ci ont été recristallisés dans l'éther acétique et, ainsi purifiés, fondaient entre 192 et 193°. L'analyse a accusé 6,9 % de soufre.

MM. Flatau et Labbé s'étant réservé l'étude du résidu de l'essence d'orange, je n'ai pas poussé plus loin l'examen de la substance obtenue.

Composition quantitative

En ce qui concerne la composition quantitative de l'essence d'orange, on peut la formuler comme suit :

Terpènes	96 %
Composés oxygénés	1 »
Résidu	3 »

Les composés oxygénés renfermaient :

Aldéhyde décylique normal	5,7 %
Ether caprylique $C^{10}H^{17}O^2C^8H^{15}$	8,5 »
Alcool nonylique	7,0 »
d-terpinéol	39,4 »
d-linalool (coriandrol)	39,4 »
	100,0 %

Sur ces cinq composés, les quatre premiers ont été trouvés, pour la première fois, dans l'essence d'orange, tandis que le d-linalool avait déjà été reconnu par Parry.

Je ferai remarquer, en terminant, que parmi les principaux supports de l'arome de l'essence d'orange, l'on trouve des composés saturés à chaîne ouverte : aldéhyde décylique, alcool nonylique et éther caprylique.

Sur l'essence de rose allemande.

Par MM. **H. Walbaum** et **K. Stephan**.

(*Berichte des Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1900, p. 2302).

Comme l'essence de rose bulgare, l'essence de rose allemande se compose principalement de géraniol doué d'odeur de rose, et d'hydrocarbures inodores appartenant à la classe des paraffines. Dans l'essence bulgare, on a trouvé, en outre, du citronellol. Mais, étant donné qu'un mélange de géraniol et de citronellol n'a pas l'odeur de l'essence de rose, il est évident que celle-ci doit renfermer un ou plusieurs corps qui concourent à la production de l'arome de rose.

I. — Aldéhyde nonylique

Pour acquérir de nouvelles données sur la composition de l'essence de rose, nous avons opéré sur 11 kilogrammes d'essence de rose allemande, dont les portions bouillant à une température inférieure au point d'ébullition du géraniol, ont été éliminées en partie par distillation fractionnée dans un courant de vapeur, en partie par distillation dans le vide. Ces portions ont ensuite été soumises à la distillation fractionnée dans le vide et de cette manière on a obtenu une fraction (300 grammes environ) qui passait entre 55 et 100° à la pression de 13 millimètres, et en outre une fraction et qui devait renfermer de l'alcool phényléthylique et du citronellol.

La distillation fractionnée, réitérée de la fraction 55 à 100°, n'a fourni aucun composé homogène à

(1) *Berichte*, t. XVIII, p. 1804.

point d'ébullition constant. Le mélange possédait une forte odeur et se combinait facilement au bisulfite de soude. Les fractions réunies ont donc été agitées avec une solution de bisulfite de soude, et le produit cristallin obtenu a été séparé de la liqueur-mère et lavé à l'alcool et à l'éther. Décomposé par une lessive de soude et soumis à la distillation. le composé bisulfitique a fourni un aldéhyde qui n'avait pas non plus de point d'ébullition très constant. Après plusieurs fractionnements, la portion principale du produit passait finalement entre 80 et 82° et possédait une odeur rappelant celle de l'aldéhyde octylique. Une partie de cette fraction a été bouillie, suivant le procédé de Doebner, avec de la β-naphtylamine et de l'acide pyrotartrique en solution alcoolique. L'acide naphtocinchonique obtenu formait des cristaux blancs qui, recristallisés plusieurs fois dans l'alcool, fondaient à 234°. Le composé analogue préparé avec l'aldéhyde octylique normal, avait le même point de fusion. Mais, comme le point d'ébullition de l'aldéhyde octylique était de 20° inférieur à celui de l'aldéhyde retiré de l'essence de rose, les deux corps ne pouvaient pas être identiques.

La fraction 80 à 82° avait les propriétés suivantes : densité à 15° : 0,8277; n_D 10 = 1,42452; rotation optique ± 0°. L'analyse élémentaire de cette fraction a donné des nombres qui s'accordaient le plus avec la formule de l'aldéhyde nonylique :

	C. . . .	75,70 %	H. . . .	12,44 %
Théorie : $C^{9}H^{18}O$:	C. . . .	76,00 »	H. . . .	12,70 »

Pour établir définitivement la nature de l'aldéhyde, on l'a transformé par oxydation en l'acide correspondant. 4 centimètres cubes de cet aldéhyde ont été agités avec de l'eau et de l'oxyde d'argent en excès. L'odeur de l'aldéhyde a disparu au bout de peu de temps. Acidulé par l'acide sulfurique et épuisé par l'éther, le produit de la réaction a fourni 3,5 cc. d'un acide huileux et peu soluble dans l'eau. Celui-ci ne fixait pas de brome en solution chloroformée et était, par conséquent, un acide gras saturé. Refroidi à 0°, il s'est solidifié pour fondre de nouveau entre 10 et 12°. La densité de cet acide était de 0,9088 à 15° et de 0,9073 à 17°,5; n_D = 1,43057.

Son point d'ébullition était situé entre 252 et 253° à la pression de 759 millimètres. Th. Zincke et A. Franchimont (1) ont préparé l'acide pélargonique au moyen de cyanure de l'alcool octylique et lui ont assigné des constantes qui s'accordent très bien avec les nombres que nous avons trouvés : densité : 0,9065 à 17°,5; point de fusion : 12°,5; point d'ébullition : 253 à 254°.

Le sel argentique de cet acide n'a pu être recristallisé dans une grande quantité d'alcool et formait une masse volumineuse et blanche qui contenait 40,88 % d'argent :

0,1800 gr. de substance ont fourni 0,0736 Ag.
Ag. . . . 40,88 % Théorie : 40,75 %

Le sel de zinc est également soluble dans l'alcool chaud et se dépose de sa solution alcoolique en fins cristaux blancs, fusibles à 132° (2).

Il résulte de tous ces faits que l'acide que nous avions entre les mains était bien l'acide pélargonique et que l'aldéhyde qui lui correspondait et qui avait été retiré de l'essence de rose, était l'aldéhyde nonylique normal (3).

II. — Linalool

Les portions de l'essence de rose bouillant au-dessous de 100° à la pression de 13 millimètres et débarrassées autant que possible des aldéhydes au moyen d'une lessive de bisulfite de soude, ont été soumises à la distillation fractionnée dans le vide. Les fractions suivantes ont été obtenues :

		Densité à 15°	$[\alpha]_D$ à 20°
1. De 68 à 70°, à 14 millimètres de pression.	10 centimètres cubes	0,850	— 5°,26′
2. De 87 à 93°, à 14 » » .	130 » »	0,873	— 4°,30′
3. De 93 à 100°, à 14 » » .	16 » »	0,877	— 1°,30′
4. De 100 à 100°, à 14 » » .	8 » »	0,827	± 0°
Résidu	5 » »		
	169 centimètres cubes		

Aucun terpène défini n'a pu être retiré de la fraction 1. La fraction 2 possédait l'odeur du linalool. Pour démontrer la présence de cet alcool et pour l'obtenir à l'état pur, la fraction tout entière a été bouillie d'après les indications de Tiemann et Krüger (4), pendant 8 heures sous pression réduite avec 40 grammes de sodium, le produit de la réaction a été introduit dans de l'éther absolu et traité par la quantité équivalente d'anhydride phtalique.

Au bout de 24 heures, le sel sodique a été repris par l'eau, la solution aqueuse a été à plusieurs reprises épuisée par l'éther, décomposée par l'acide chlorhydrique et l'éther obtenu a été saponifié au moyen de potasse alcoolique. En faisant distiller dans un courant de vapeur, on a obtenu un produit qui avait les propriétés suivantes :

Densité à 15° : 0,879; point d'ébullition à 12 millimètres de pression : 90 à 97°, α_D à 20° : — 4°,10′.

Ces constantes montrent que le linalool ainsi obtenu n'était pas encore exempt de géraniol et de citronellol. Pour éliminer la dernière trace de ces deux alcools, on a procédé de la manière suivante : La fraction en question a été chauffée pendant 1 heure et demie au bain-marie avec de l'anhydride phtalique en solution benzénique. Dans ces conditions, le géraniol et le citronellol entrent seuls en

(1) *Ann. der chem.*, t. CLXIV, p. 334.
(2) Pour le pelargonate de zinc, Zincke et Franchimont ont trouvé le même point de fusion.
(3) Notons, en passant, que l'homologue immédiat de l'aldéhyde nonylique, l'aldéhyde décylique se rencontre également dans la nature (Voir le précédent mémoire).
(4) *Berichte*, 1896, p. 403.

réaction. Les semi-éthers formés ont été éliminés en agitant le produit de la réaction avec une solution étendue de soude caustique, et le linalool contenu dans la solution benzénique a été purifié comme à l'ordinaire par distillation dans un courant de vapeur et ensuite par distillation dans le vide. On a obtenu de cette façon du linalool pur qui avait les propriétés suivantes :

Point d'ébullition à 756 millimètres : 197 à 200° ; à 16 millimètres de pression : 90 à 91°; densité à 15° : 0,871 ; n_D à 22° : 1,46040; α_D à 22° : — 7°,30'.

Oxydé par le mélange chromique, l'alcool a été facilement transformé en citral, lequel a fourni, avec l'acide pyrotartrique et la β-naphtylamine, de magnifiques cristaux jaunes d'acide citryl-β-naphtocinchonique, fusibles entre 197 et 199°.

Par ces expériences, la présence de l-linalool dans l'essence de rose allemande peut être considérée comme pleinement démontrée.

III. — Citral

Les portions de l'essence de rose bouillant au-dessus de 100° à 14 millimètres de pression ont été agitées avec du bisulfite de soude tant qu'il se formait des cristaux. Ceux-ci ont été recueillis sur un filtre, bien lavés à l'alcool et à l'éther et décomposés à chaud par une solution de soude. La présence du citral s'est immédiatement manifestée par l'odeur caractéristique de cet aldéhyde. Celui-ci a été, en outre, transformé en acide citryl-β-naphtocinchonique qui, après une recristallisation, fondait entre 195 et 197°.

IV. — Alcool phényléthylique

La fraction, débarrassée du citral comme il a été dit plus haut et qui bouillait au-dessus de 100° à la pression de 14 millimètres, devait renfermer, à côté de géraniol et de citronellol, de l'alcool phényléthylique, si, toutefois, celui-ci était une partie constitutive régulière de l'essence de rose. La faible densité de cette fraction (0,884 à 15°) excluait *a priori* la présence de quantités considérables de cet alcool. On ne pouvait songer à séparer les trois alcools par distillation fractionnée, vu que leurs points d'ébullition sont très voisins : l'alcool phényléthylique bout entre 218 et 220°, le citronellol entre 224 et 225° et le géraniol entre 229 et 230°.

Nous avons remarqué que l'alcool phényléthylique était aisément soluble dans l'eau et dans l'alcool étendu. Nous avons tiré parti de cette propriété pour déceler la présence de cet alcool dans l'essence de rose.

La fraction tout entière a été épuisée quarante fois par le quart de son volume d'alcool à 30 °/₀, dans lequel le citronellol et le géraniol sont à peu près insolubles. Les extraits alcooliques réunis ont été soumis à la distillation fractionnée dans un appareil à colonne, et le résidu huileux obtenu a été distillé dans un courant de vapeur. L'eau condensée a été épuisée à plusieurs reprises par l'éther et l'huile ainsi obtenue a été ajoutée à la portion principale qui a passé avec la vapeur d'eau. Cette huile bouillait à 105° à la pression de 10 millimètres et avait une densité de 0,948 à 15°. Comme la fraction traitée avait une densité de 0,884 et que celle de l'alcool phényléthylique est 1,028 à 15°, il est évident que le produit obtenu en dernier lieu était plus riche en alcool phényléthylique que la fraction initiale, ce qui, d'ailleurs, était reconnaissable à l'odeur de l'huile. Mais il a été impossible d'obtenir de cette façon l'alcool phényléthylique à l'état pur. Pour prouver, au moins par une réaction qualitative, la présence d'alcool phényléthylique, on a fait réagir quantités égales de cet alcool et de carbanile. Après recristallisation, les cristaux formés montraient le point de fusion (79 à 80°) du phényluréthane dérivé de l'alcool phényléthylique. En faisant fondre ce phényluréthane avec celui préparé à l'aide d'alcool phényléthylique synthétique, on n'a pas observé de changement du point de fusion. Les deux corps sont identiques, et l'alcool phényléthylique est, par conséquent, une partie constituitive normale de l'essence de rose allemande [1].

V. — Citronellol

Déjà, en 1896, Tiemann et Schmidt [2] avaient démontré que le citronellol était une partie constitutive de l'essence de rose bulgare. La grande similitude des propriétés physiques de l'essence de rose bulgare et de l'essence de rose allemande laissait prévoir que celle-ci renferme aussi du citronellol. Mais la preuve exacte n'en a pas encore été faite jusqu'ici. Pour combler cette lacune, 150 grammes environ d'une fraction d'essence de rose (densité à 15° : 0,881 ; point d'ébullition à 10 millimètres pression : 111°) ont été traités par deux fois leur volume d'acide formique concentré (densité à 20° : 1,22) et chauffés au bain-marie pendant 2 heures. Sous l'action de l'acide formique, tous les alcools terpéniques, sauf le citronellol qui est converti en formiate, sont décomposés avec perte d'eau et formation de terpènes ou autres produits. Cette méthode pour obtenir le citronellol à l'état pur peut surtout être employée avec avantage lorsqu'il s'agit de déceler la présence de très petites quantités de citronellol. La réaction est tellement nette qu'elle se prête même au dosage quantitatif du citronellol dans les huiles essentielles.

Après saponification du formiate de citronellyle formé, le produit a été distillé dans un courant de vapeur et finalement fractionné à 12 millimètres de pression. Les fractions suivantes ont été obtenues :

	Densité à 15°	α_D à 20°
1. De 61 à 65°	0,847	± 0°
2. De 65 à 66°	0,849	± 0°
3. De 66 à 76°	0,854	± 0°
4. De 76 à 112°	0,888	— 1°,32'
5. De 112 à 120°	0.870	— 4°.30'

(1) Cette partie de notre travail était déjà terminée lorsque MM. Sodan et Rojahn ont publié une note (*Moniteur scientifique*, 1901, p. 193) dans laquelle ils annonçaient la découverte de l'alcool phényléthylique dans l'essence de rose allemande. L'essence qu'ils ont eue entre les mains était probablement plus riche en cet alcool que la nôtre. — (2) *Berichte*, 1896, p. 922.

Les fractions 1 à 3 renferment des terpènes. La fraction 5 dégageait l'odeur agréable et caractéristique du citronellol. Le seul dérivé connu jusqu'ici et qui se prête à l'identification de cet alcool, c'est le citronellylephtalate d'argent (1). Celui-ci a été obtenu facilement au moyen de la fraction 5. Dissous dans la benzine et précipité par l'alcool méthylique, il possédait le point de fusion exact de 120 à 122°.

Analyse : 0,5044 gr. de substance ont fourni 0,1331 Ag.
Ag. . . 26,38 %. Théorie : $C^{18}H^{2}O^{4}Ag$. . . 26,23 %

Dans l'essence de rose allemande, on n'a établi jusqu'ici avec certitude que la présence du géraniol (2). Les recherches consignées dans cette note ont démontré que l'essence de rose renferme les composés suivants :

1° Aldéhyde nonylique normal; 2° citral; 3° l-linalool; 4° alcool phényléthylique; 5° l-citronellol.

Nous ferons remarquer que la composition de l'essence de rose allemande ne saurait encore être considérée comme complètement élucidée. Bien au contraire, ces recherches ont démontré que l'essence renferme d'autres substances encore. En raison de la difficulté que l'on éprouve à isoler ces substances et de leurs quantités minimes, nous ne pouvons encore nous prononcer avec certitude sur la nature des produits que nous avons retirés jusqu'à présent.

C'est ainsi que nous avons obtenu une fraction bouillant au-dessus de 100° à la pression de 12 millimètres et qui possède une odeur rappelant celle de la fenchone. Mais elle ne réagit pas avec l'hydroxylamine. Il est aussi probable que les fractions aldéhydiques renferment des homologues inférieurs et supérieurs de l'aldéhyde nonylique.

La présence d'alcool phényléthylique dans l'essence de rose permet de supposer que les produits d'oxydation de cet alcool — aldéhyde phénylacétique et acide phénylacétique — appartiennent également aux parties constituitives de l'essence.

Il reste aussi à élucider la question de savoir pourquoi l'essence de rose ordinaire ne contient que des quantités minimes d'alcool phényléthylique, tandis que, dans les extraits, cet alcool forme une des principales parties constitutives. L'expérience seule peut démontrer s'il s'agit ici d'une extraction plus complète de l'alcool déjà existant dans les fleurs ou d'une formation subséquente d'alcool au cours du traitement. Des recherches ont été instituées, à cet effet, dans le laboratoire de la maison Schimmel et Cie.

Sur la présence d'alcool phényléthylique dans les roses

Par **M. H. Walbaum**

(*Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1900, p. 2299)

Dans une notice publiée dernièrement (3), j'ai fait savoir incidemment que l'extraction des pétales de roses séchées, fournit de l'alcool phényléthylique, et que cet alcool existe en petite quantité dans l'essence de rose normale.

Les pétales de roses séchés sont très employés en parfumerie, et bien que leur odeur diffère de celle de l'essence — ce qui est tout naturel — ils possèdent toujours à un degré très marqué l'arome de rose caractéristique. Dans la fabrication industrielle de l'essence de rose allemande entreprise pour la première fois en Allemagne par la maison Schimmel et Cie, on a aussi remarqué depuis des années, que le résidu obtenu en distillant les roses dans un courant de vapeur, dégageait une odeur différente de celle de l'essence de rose, mais rappelant celle des roses. En épuisant ces résidus de rose par l'éther, on en a retiré une huile lourde qui, comme l'ont démontré les expériences préliminaires, appartenait à la série aromatique.

Bien que les recherches instituées en vue d'étudier ce corps ne soient pas encore tout à fait terminées, je crois devoir publier dès à présent les résultats obtenus (4).

I. — Alcool phényléthylique extrait des pétales de rose séchées

90 kilogrammes de pétales de roses séchées ont été épuisées à quatre reprises par l'éther. L'extrait présentait une bouillie verte douée d'une forte odeur. Le produit a été soumis à la distillation dans un courant de vapeur. L'eau condensée avait un aspect laiteux. Par cohobation et extraction du liquide à l'éther, on a obtenu 80 grammes d'une huile brune. Cette huile distillait entre 91 et 170° à la pression de 13 millimètres ; mais la majeure partie passait entre 101 et 105°. Cette portion était plus lourde que l'eau, bouillait après fractionnement réitéré entre 99 et 101° à 11 milligrammes de pression, et entre 221 et 222° à 743 millimètres. Le produit présentait une huile incolore, d'odeur agréable, et n'était autre que l'alcool phényléthylique anormal.

Oxydation

5,5 gr. de substance oxydés par 9 grammes de permanganate de potasse dans 300 centimètres cubes d'eau, ont fourni de l'acide *benzoïque* fusible entre 122 et 123°. Le sel argentique de cet acide a été préparé et analysé.

0,2616 gr. de substance ont fourni 0,1242 Ag.
Ag. . . 47,58 %. Théorie : C^6H^5. COOAg. . . 47,16 %

(1) H. Erdmann. — *Journ. f. prakt. Ch.*, t. LVI, p. 40, 1897.
(2) *Ibid.*, t. XLIX, p. 189.
(3) *Berichte*, 1900, p. 1903.
(4) Toutes les expériences décrites plus loin ont été faites avec la *Rosa damascena Miller*, cultivée à Miltitz, près Leipsick.

En oxydant la substance par l'acide chromique étendu, on a obtenu de l'*aldéhyde phénylacétique* et de l'*acide phénylacétique*. Celui-ci fondait à 77° après deux recristallisations dans l'eau.

Phényluréthane de l'alcool phényléthylique

2 grammes de la fraction 221 à 222° ont été mélangés avec 2 grammes d'isocyanate de phényle. Au bout de peu de temps le mélange s'est échauffé et s'est pris en un gâteau solide qui a été bouilli avec de l'éther de pétrole, et recristallisé deux fois dans l'alcool. Les cristaux prismatiques obtenus fondaient entre 79 et 80°. Il est vrai que le point de fusion du phényluréthane de l'alcool benzylique n'est situé que 2 degrés plus bas ; mais la non-identité de ces deux substances a été démontrée par la détermination du point de fusion d'un mélange de parties égales des deux phényluréthanes : ce mélange s'est liquéfié déjà à la température de 60° (1).

Alcool phényléthylique préparé synthétiquement

Pour comparer l'alcool aromatique provenant de l'extrait de rose avec l'alcool phényléthylique, on a préparé synthétiquement celui-ci en réduisant l'aldéhyde phénylacétique par l'amalgame sodique suivant Radziszewski (2). Le tableau suivant montre la concordance des propriétés des deux produits :

Alcool phényléthylique provenant de l'extrait de rose		Alcool phényléthylique préparé synthétiquement	
Point d'ébullition à 743 millimètres.	221 à 222°	Point d'ébullition à 738 millimètres.	218 à 222°
» » à 12 » .	101 à 104°	» » à 12 » .	104 à 105°
Densité à 15°.	1,021	Densité à 15°.	1,029
Point de fusion du phényluréthane.	80°	Point de fusion du phényluréthane.	80°
Point de fusion du mélange des deux uréthanes			80°

De même que l'alcool benzylique et l'alcool phénylpropylique, l'alcool phényléthylique provenant de l'extrait de rose fournit un formiate avec l'acide formique de 1,20 de densité. Le point d'ébullition du formiate est situé à 94° à la pression de 9 millimètres. Sa densité est de 1,054 à 15°.

En dehors de l'alcool phényléthylique, l'huile retirée des pétales de rose séchées renfermait un produit qui était plus léger que l'eau. Cette fraction bouillait entre 70 et 95° à la pression de 11 millimètres, sentait l'aldéhyde octylique, et se combinait au bisulfite de soude pour former un composé cristallin, dont la quantité était trop petite pour l'analyse.

Les fractions bouillant à des températures plus élevées, et qui renfermaient peut-être du géraniol, n'étaient pas non plus en quantité suffisante pour un examen approfondi.

II. — Alcool phényléthylique extrait des pétales de roses fraiches

Etant donné que l'essence de rose ordinaire, qui s'obtient par la distillation des fleurs dans un courant de vapeur, ne reproduit jamais fidèlement l'arôme des roses fraîches, on a cherché depuis longtemps à isoler les matières odorantes des roses, par extraction au moyen d'éther de pétrole, de sulfure de carbone, et d'autres solvants.

La maison Schimmel et Cie s'est aussi occupée de cette question ; l'été dernier, l'occasion s'est présentée d'examiner un extrait de rose obtenu au moyen d'éther de pétrole. Comme l'extraction par l'éther de pétales de roses fanées a fourni une huile composée principalement d'alcool phényléthylique, il était intéressant de déterminer si le même alcool se retrouverait dans l'extrait de pétales fraîches.

Deux ou trois heures après avoir été cueillies, les roses ont été épuisées par l'éther de pétrole, et l'extrait brun a été distillé dans un courant de vapeur, 200 grammes de cet extrait ont fourni une portion distillée laiteuse, dont on a tiré une huile possédant une odeur de rose très agréable.

A la pression atmosphérique, cette huile distillait presque entièrement entre 215 et 218°. Après une nouvelle distillation fractionnée, la principale portion (162 °/0) de cette huile a passé entre 215 et 216°. Cette fraction a fourni, avec un bon rendement, l'uréthane fusible à 80° ; elle était donc formée principalement par l'alcool phényléthylique.

Je me réserve d'étudier de plus près la nature de cet extrait sur des matériaux tirés de la récolte de cette année. Mais, dès à présent, il est certain que l'huile obtenue par extraction de pétales de roses fanées ou fraîches, se compose en majeure partie d'alcool phényléthylique, tandis que le géraniol, qui forme la principale partie constitutive de l'essence obtenue par la distillation de roses fraîches dans un courant de vapeur, s'y trouve en quantité très réduite. La grande différence qui existe entre l'extrait de rose et l'essence obtenue par distillation, a rendu nécessaire une étude plus approfondie de l'essence de rose normale ; il fallait notamment résoudre la question de savoir si l'alcool phényléthylique doit effectivement être considéré comme une partie constitutive normale de l'essence de rose.

---

(1) L'alcool phénylpropylique, qui pourrait aussi fournir par oxydation de l'aldéhyde phénylacétique et de l'acide phénylacétique, forme un phényluréthane, dont le point de fusion est situé entre 47 et 48°.

(2) *Berichte*, 1876, p. 372.

Dosage de l'éther méthylique de l'acide anthranilique dans les huiles essentielles.

Par **MM. A. Hesse** et **M. O. Zeitschel.**

(*Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1901, p. 296).

Pour l'étude et l'estimation des essences, la recherche et le dosage des parties constitutives contenues en petite quantité dans l'essence ont une très grande importance. Dans ces dernières années, divers auteurs (1) ont attiré l'attention sur la présence d'éther méthylique de l'acide anthranilique dans les essences précieuses et indiqué une méthode pour déceler la présence de cet éther. La méthode employée jusqu'à présent implique l'emploi de grandes quantités d'acide minéral qui attaquent les autres parties constitutives de l'essence et rendent celle-ci inutilisable pour l'examen ultérieur

La méthode que nous avons élaborée repose sur l'observation que nous avons faite antérieurement (2) et d'après laquelle les essences contenant 1 $^0/_0$ d'éther méthylique de l'acide anthranilique donnent, avec un mélange d'éther et d'acide sulfurique, un précipité de sulfate méthylanthranilique. Si l'on refroidit bien le mélange et si l'on opère à l'abri de l'humidité, on peut doser exactement jusqu'à 0,1 $^0/_0$ d'éther méthylanthranilique dans une huile essentielle. Notre méthode offre encore l'avantage d'éliminer à peu près quantitativement cet éther sans que les autres parties constitutives de l'essence soient attaquées.

Le procédé consiste à faire dissoudre l'essence à examiner dans 2 à 3 parties d'éther sec, à faire refroidir la solution dans un mélange réfrigérant au moins à 0° et à ajouter ensuite goutte à goutte et en agitant un mélange refroidi de 1 volume d'acide sulfurique concentré et de 5 volumes d'éther jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Le précipité est recueilli sur un filtre et lavé à l'éther sec jusqu'à disparition de toute odeur d'essence. Comme le montrent les analyses données plus loin, le précipité renferme la totalité de l'éther méthylanthranilique.

Suivant que la quantité de sulfate formé est plus ou moins grande, la recherche et le dosage de l'éther méthylantranilique sont plus ou moins exacts. Lorsqu'il s'agit d'une détermination relative ou que la quantité de précipité ne permet pas d'isoler et d'identifier l'éther libre, on fait dissoudre dans l'eau le précipité, on filtre la solution et on ajoute quelque gouttes d'une solution de phénolphtaléine et de la potasse demi-normale jusqu'à coloration rouge. D'après la quantité de $\frac{n}{2}$ KOH employée, il est facile de calculer le poids de l'acide sulfurique combiné et celui de l'éther méthylanthranilique contenu dans l'essence. La solution est ensuite traitée par de la potasse alcoolique demi normale en excès, chauffée au bain-marie pendant 1 heure et demie, et l'excès de potasse est titré au moyen d'acide sulfurique demi normal.

D'après le nombre de centimètres cubes de potasse alcoolique employée pour la saponification (a) et le poids de la substance (s), on calcule la teneur centésimale en éther de l'essence en s'aidant de l'équation :

$$x = \frac{100 \times a \times 0,0755}{s}$$

Si le précipité formé est constitué par le sulfate de l'éther méthylique de l'acide anthranilique pur ou par le sulfate d'un corps analogue — sulfate de l'éther méthylique de l'acide méthylantranilique, par exemple — le rapport entre le nombre de centimètres cubes obtenu dans la première opération et celui obtenu dans la seconde, est de 2 : 1 (Expérience I). Si la quantité de potasse employée pour la saponification est inférieure à celle exigée par ce rapport, il faut conclure à la présence d'une base non saponifiable — pyridine, etc. Cette deuxième base peut être isolée en épuisant par l'éther la lessive de saponification. En évaporant ensuite la lessive, acidulant par l'acide acétique et épuisant par l'éther on peut extraire l'acide anthranilique que l'on identifie en déterminant le point de fusion de l'acide seul et broyé avec de l'acide anthranilique pur.

Lorsqu'on opère sur des quantités considérables d'essence, le poids du précipité de sulfate séché avec soin donne un premier point de repère pour juger de la teneur en éther anthranilique de l'essence. Pour le dosage exact, on fait dissoudre le précipité dans l'eau, on étend la solution de manière à avoir un volume déterminé, et sur une portion de cette solution, on opère un titrage et une saponification comme il a été décrit plus haut, ce qui fournit deux nouvelles données sur la teneur en éther de l'essence. En se servant de la formule indiquée plus haut, il faut naturellement tenir compte de la quantité de solution employée.

La majeure partie de la solution aqueuse est ensuite traitée par quelques gouttes d'acide sulfurique, épuisée une fois par l'éther de pétrole pour éliminer les impuretés résineuses et traitée par une solution de carbonate de soude jusqu'à ce qu'il n'y ait plus dégagement d'acide carbonique. Le précipité est repris par l'éther et l'extrait éthéré bien desséché est traité par un courant de gaz chlorhydrique sec. Le chlorhydrate précipité, qui a une couleur quelque peu jaunâtre, est purifié par dissolution dans l'alcool méthylique et précipitation par l'éther. Il se présente alors sous forme d'une substance parfaitement blanche et peut être identifié en déterminant son point de fusion avant et après addition d'éther méthylique de l'acide anthranilique pur (expérience 4).

---

(1) Wallbaum, Erdmann.
(2) *Berichte*, 1900, p. 1589.

Dans la solution éthérée, on peut éventuellement déceler, après la séparation du chlorhydrate, la présence d'autres bases qui ne forment pas de chlorhydrates insolubles. Si la quantité d'éther méthylique est assez considérable, on décompose le chlorhydrate pour obtenir l'éther à l'état libre et on l'identifie par ses propriétés et par l'analyse élémentaire.

La solution éthérée de l'essence est agitée après la séparation du précipité de sulfate, avec de l'eau pour éliminer l'acide sulfurique en excès, l'éther est éliminé par distillation et l'essence récupérée et complètement débarrassée de l'éther méthylique de l'acide anthranilique peut être utilisée pour des recherches ultérieures.

Pour vérifier la méthode d'analyse décrite plus haut, des expériences ont été instituées avec un mélange d'essence synthétique contenant du linoléol, de l'acétate de linalyle, du géraniol, de l'acétate de benzyle, de l'indol et des quantités variables, mais exactement déterminées, d'éther méthylique de l'acide anthranilique.

Expérience I. — Employé : 25 grammes d'un mélange contenant 5 % d'éther méthylique de l'acide anthranilique et 5 centimètres cubes (deux fois la quantité théorique) de mélange éther-acide sulfurique. Obtenu : 2,11 gr. de sulfate (théorie, 2,06, gr.) répondant à la formule $C^6H^4 (AzH^2) (CO^2CH^3) H^2SO^4$ (poids moléculaire = 249). 0,5 gr. de ce sel ont exigé, pour le titrage, 8 centimètres cubes $\frac{n}{2}$ KOH (théorie, 8,04 cc.) ; pour la saponification, 4,0 cc. (théorie, 4,02 cc.) = 5,10 % d'éther méthylique de l'acide anthranilique.

Une autre expérience avec le même mélange a donné des nombres presque identiques. Le résidu de sulfate (3,1 gr.) obtenu dans les deux expériences a été dissous dans l'eau et précipité par une solution de carbonate de soude. En épuisant la solution par l'éther, on a obtenu 1,75 gr. (théorie, 1,95 gr.) d'éther méthylique de l'acide anthranilique se solidifiant par le refroidissement.

Expérience II. — Employé : 25 grammes d'un mélange contenant 1 % d'éther méthylique de l'acide anthranilique et 1 centimètre cube de mélange éther-acide sulfurique. Employé pour le titrage : 6,95 cc. $\frac{n}{2}$ KOH (théorie, 6,55) = 1,04 % d'éther au lieu de 1 %. Employé pour la saponification : 3,45 cc. $\frac{n}{2}$ KOH (théorie, 3,295 cc.) = 1,04 % d'éther.

Expérience III. — Employé 25 grammes d'un mélange contenant 1/4 % d'éther méthylique et 0,25 cc. de mélange éther-acide sulfurique. Titrage : 1,55 cc. $\frac{n}{2}$ KOH (théorie, 1,65 cc.) = 0,236 % d'éther méthylique au lieu de 0,25 %. Saponification : 0,75 $\frac{n}{2}$ KOH (théorie, 0,825) = 0,227 % d'éther méthylique.

Après avoir essayé la méthode sur un mélange artificiel contenant des quantités déterminées d'éther méthylique de l'acide anthranilique, nous avons fait les expériences suivantes avec une essence du commerce (Néroli Bigarade, de Bertrand frères, à Grasse) :

Expérience IV. — Employé : 25 grammes d'essence de néroli et 2 centimètres cubes de mélange éther-acide sulfurique. Titrage : 4,52 cc. $\frac{n}{2}$ KOH = 0,68 % d'éther méthylique de l'acide anthranilique. Saponification : 1,95 cc. $\frac{n}{2}$ KOH = 0,59 % d'éther méthylique. Pour déterminer, si les constituants naturels de l'essence de néroli n'ont pas exercé d'influence sur la précipitation du sulfate, la solution éthérée séparée d'avec le précipité de sulfate a été additionnée de 0,1 gr. d'éther méthylique de l'acide anthranilique et la précipitation provoquée par l'acide sulfurique en excès a été complétée par une nouvelle addition de mélange éther-acide sulfurique. Obtenu 0,195 gr. de sulfate (théorie 0,165 gr.). Titrage : 3,05 cc. $\frac{n}{2}$ KOH = 0,115 gr. d'éther méthylique. Saponification : 1,37 cc. $\frac{n}{2}$ KOH = 0,103 gr. d'éther méthylique. Il en résulte que les constituants de l'essence de néroli n'exercent pas d'influence appréciable sur la formation du précipité de sulfate.

Expérience de contrôle avec 225 grammes de la même essence de néroli et 6,1 cc. de mélange éther-acide sulfurique. Obtenu : 2,28 gr. de sulfate sec = 0,61 % d'éther méthylique de l'acide anthranilique 0,2 gr. de ce sel ont exigé pour le titrage 3,16 cc. $\frac{n}{2}$ KOH d'éther méthylique de l'acide anthranilique (théorie, 0,121 gr.) et pour la saponification 1,46 cc. $\frac{n}{2}$ KOH = 0,109 = 0,56 % d'éther méthylique. La lessive de saponification a fourni une petite quantité d'une substance sentant la pyridine et, après acidification, de l'acide anthranilique. Le reste de sulfate a été dissous dans l'eau (le titrage a donné pour l'acide sulfurique un nombre correspondant à la théorie), la solution a été traitée par le carbonate de soude et épuisée par l'éther. Le précipité obtenu en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans l'extrait éthéré préalablement séché, a été redissous dans l'alcool méthylique et reprécipité par l'éther. Son point de fusion, 178 à 179°, n'a pas été modifié à la suite de l'addition d'éther méthylique de l'acide anthranilique pur

De ces expériences, nous tirons la conclusion que l'essence de néroli renferme 0,6 % environ d'éther méthylique de l'acide anthranilique. Nous ne savons pas si Walbaum a eu entre les mains une essence de néroli possédant une autre composition La teneur élevée en éther méthylique (1,3 %) trouvée par Walbaum peut aussi s'expliquer par la méthode qu'il a employée. En effet, d'après nos expériences personnelles, lorsqu'on agite l'essence de néroli pendant longtemps avec de grandes quantités d'acide sulfurique étendu, celui-ci s'empare aussi de substances non basiques.

EXPLOSIFS

Différences entre les poudres et les explosifs.

Par **M. W. J. Williams.**

(*Journal of the Franklin Institute*, 1901, p. 194.)

Il est certain que dans l'esprit de beaucoup de personnes il n'y a aucune différence entre une poudre et un explosif. Pour elles, ces deux termes sont synonymes, ou du moins toutes les poudres sont en même temps des explosifs. Et cependant il existe une énorme différence entre les poudres et les explosifs.

La poudre constitue un moyen de propulsion pour les projectiles, tandis qu'un explosif est un moyen de production d'effets brisants puissants.

Dans le sens le plus large du mot, les explosifs sont divisés par Berthelot en huit groupes distincts, classification qu'on peut résumer de la manière suivante :

Premier groupe. — Gaz explosibles.

Deuxième groupe. — Mélanges gazeux capables de détoner. Ils sont constitués par une combinaison de chlore, d'oxygène ou d'oxydes d'azote avec l'hydrogène ou des gaz hydrocarburés ou des vapeurs.

Troisième groupe. — Combinaisons explosibles inorganiques, pouvant détoner par le choc, le frottement ou la chaleur.

Quatrième groupe. — Combinaisons explosibles organiques, corps définis, solides ou liquides, pouvant détoner par la chaleur, le frottement ou le choc. Par exemple :

a) Ethers nitriques, telle la nitroglycérine ;

b) Dérivés nitrés d'hydrates de carbone, comme le coton, le papier, le bois, la cellulose, le sucre, la dextrine, etc. ;

c) Dérivés nitrés d'hydrocarbures aromatiques, tel le trinitrophénol et ses sels, etc.

Cinquième groupe. — Mélanges de combinaisons explosibles définies avec des corps inertes. Chacun des explosifs des classes précédentes peut être mélangé avec des matières inertes, pour diminuer le pouvoir explosif. Par exemple : dynamite, coton-poudre humide, coton-poudre camphré, coton-poudre imbibé de paraffine.

Sixième groupe. — Mélanges composés d'un corps explosible oxydable et d'un corps oxydant non explosible, pour rendre la combustion plus complète.

Septième groupe. — *a*) Mélanges à base d'un explosif oxydant. Mélange d'un explosif avec excès d'oxygène (nitroglycérine) avec un corps oxydable, telle la carbone-dynamite.

b) Mélanges analogues, dans lesquels la substance oxydable, de même que la substance oxydante sont explosibles toutes deux, comme la gélatine-dynamite, la gomme dynamite.

Huitième groupe. — Mélanges composés d'un corps oxydable et d'un corps oxydant, corps qui séparément ne sont pas explosibles. Exemples : poudre noire, $KAzO^3 + S + C$, poudres constituées par un mélange de combinaisons hydrocarbonées, de charbon, de bois, de cellulose, d'amidon, ou de soufre et de métaux avec les nitrates de potassium, de sodium, de baryum, de plomb, etc.

Toutes ces substances sont des explosifs, mais un très petit nombre en peuvent être regardées comme des poudres, et je vais essayer de montrer quelques-unes des propriétés essentielles qui différencient une poudre d'un explosif.

Les explosifs proprement dits peuvent être subdivisés en deux grandes classes, savoir : les mélanges explosifs et les combinaisons explosives.

Les mélanges explosifs sont constitués par le mélange intime de corps qui ne sont pas chimiquement combinés.

Dans les combinaisons explosives, les éléments constitutifs sont chimiquement combinés ; elles constituent un explosif dont l'élément combustible et l'élément oxydant sont contenus dans la même molécule. On comprend donc aisément que son action est infiniment plus rapide et plus violente que celle de mélanges mécaniques les plus intimes.

Les combinaisons explosives peuvent être divisées en deux classes, suivant le major J. P. Cundill et le lieutenant W. Walken.

Leur classification peut être résumée de la manière suivante :

1° Produits de substitution nitrés ;

2° Ethers nitriques ;

3° Explosifs de la classe de Sprengel ;

4° Fulminates, amides et combinaisons similaires ;

5° Poudres sans fumée

Bien des personnes, parfaitement au courant de la chimie des combinaisons explosives, ne font point entrer en ligne de compte la différence qui existe, au point de vue de l'art de la guerre, entre les explosifs et les poudres. L'idée généralement admise semble être celle qui consiste à admettre que l'explosif ou la poudre sont d'autant meilleurs, qu'on peut condenser, dans un poids donné, plus d'énergie et de puissance. Bien que l'emmagasinage d'une grande puissance soit un facteur de la plus haute importance, il y a néanmoins encore d'autres facteurs qui doivent attirer une grande attention, pour la production d'une poudre de bonne qualité.

D'une manière générale, on peut définir une poudre comme étant un explosif dans lequel les phénomènes chimiques ne se manifestent que lentement ou progressivement. Ou bien on peut admettre que la totalité de la puissance n'est pas mise en liberté dans le plus bref laps de temps possible, mais graduellement progressivement, et, si faire se peut, en augmentant d'une manière uniforme et régulière. D'autre part, un explosif dégagera toute son énergie dans le temps le plus court possible ; son énergie est, si on peut s'exprimer ainsi, concentrée en un seul choc puissant. Bref, une poudre *pousse*, un explosif *frappe* un coup subit, brisant, fracassant. Une poudre *brûle*, un explosif *détone*. Quelles sont alors les conditions qui distinguent essentiellement une poudre ? Elles peuvent être représentées comme suit :

1° Vitesse développée ;
2° Pression atteinte ;
3° Poids spécifique et densité gravimétrique ;
4° Etat granulaire ;
5° Température atteinte pendant la combustion ;
6° Capacité d'inflammation ;
7° Fumée et cendres ;
8° Friabilité ;
9° Sensibilité au choc ;
10° Faculté de charge par un moyen mécanique ;
11° Sensibilité aux agents extérieurs, comme la chaleur, l'humidité, etc.
12° Stabilité

Considérons les deux premières conditions :

1° La poudre doit développer une grande vitesse de projection ;
2° La pression ne doit pas dépasser certaines limites fixes, en rapport avec la force et la résistance de l'arme.

Pour satisfaire à la première condition, la mise en liberté de gaz doit être continu, et, en augmentant, elle doit exercer une pression bien constante sur la base du projectile, parce que, le projectile s'en allant, la surface de la chambre (gaz) augmente sans cesse Pour satisfaire à la seconde condition, le gaz ne doit pas être mis en liberté trop vite, de peur que la pression exercée sur le canon ne devienne trop forte. Ces deux conditions offrent un problème très intéressant : obtenir la plus grande vitesse possible, c'est-à-dire un effet de propulsion, tout en maintenant la pression dans des limites bien définies.

3° Poids spécifique et densité gravimétrique.

Comme nous avons déjà vu pour la poudre, on doit obtenir une grande vitesse, avec une pression relativement faible, et à ceci s'ajoute une troisième condition, qui, bien que n'étant pas nécessairement indispensable, est cependant fort désirable. En d'autres termes, la puissance doit être concentrée dans une quantité de poudre limitée par l'espace à poudre de la cartouche actuellement en usage, pour éviter la nécessité de construire des armes d'un modèle nouveau, en rapport avec la nouvelle poudre. Cet espace, tout en n'étant pas de dimensions absolument fixes, oscille pourtant dans des limites très étroites. Il est évident que la charge ne peut dépasser la totalité du volume situé entre le bassinet et la base de la balle ; elle peut cependant être un peu plus faible, parce qu'il n'est pas absolument indispensable que l'espace à poudre soit entièrement rempli.

Cette question se résout donc, en dernière analyse, en une question de poids spécifique, de densité gravimétrique et d'état granulaire de la poudre. Le poids spécifique est un terme trop bien connu, pour qu'il soit nécessaire de le définir. Avec les poudres, cette constance est d'ordre secondaire, mais elle est assez importante, pour les explosifs. D'autre part, la densité gravimétrique est un facteur très important. Il n'est pas facile d'en donner une bonne définition, la meilleure est peut-être celle du lieutenant Willoughby Walke qui dit que la densité gravimétrique doit être considérée comme « le rapport qui existe entre un volume donné de substance, y compris l'air et les autres espaces interstitiels, et un égal volume de substance type (eau), à 15,50°C et 760 millimètres ». Comme on admet généralement que 1 000 onces d'eau occupent un volume d'un pied cube, la densité gravimétrique est habituellement représentée en onces par pied cube.

Dans le cas de poudres, destinées au fusil de 0,30 pouces actuellement en usage, la densité gravimétrique est un des points qui doivent être examinés de plus près. Elle doit être telle que 30 40 grammes doivent remplir, au moins approximativement, l'espace à poudre de la cartouche. La densité gravimétrique dépend en partie de l'état granulaire de la poudre, en partie de la forme des grains dont elle est constituée, et en partie de la nature des ingrédients qui entrent dans la composition

Il est clair que la densité gravimétrique n'est pas en rapport avec le poids spécifique. Une poudre très dense peut offrir une densité gravimétrique beaucoup plus faible qu'une poudre à poids spécifique bas.

Avec les explosifs pour bombes ou les charges brisantes, ce cas est un peu différent. Ici l'objet principal est d'obtenir autant d'énergie potentielle que possible (en ne tenant pas compte de la sensibilité et d'autres propriétés) dans un espace donné. Dans ce cas, il est désirable d'avoir une densité gravimétrique élevée. En comparant des explosifs à densité gravimétrique sensiblement identique, on constate que c'est l'explosif à poids spécifique plus fort (les autres qualités n'étant pas prises en considération) qui se prête le mieux à cet usage, car il est évident que l'énergie potentielle « effort maximum » mise en liberté par des volumes égaux est d'autant plus grande que le poids spécifique est plus élevé. Si possible, l'explosif doit être solidement serré dans la bombe, de manière à éviter des interstices remplis d'air et à rapprocher la densité gravimétrique aussi près que possible du poids spécifique

En résumé donc et d'une manière générale, la densité gravimétrique doit être, pour les poudres, telle qu'elle puisse satisfaire aux conditions dont il a été question plus haut ; lorsqu'il s'agit d'explosifs, il est désirable d'avoir une densité gravimétrique et un poids spécifique élevés.

4° Comme il a été dit déjà, l'état granulaire d'une poudre est un facteur important, au point de vue de la densité gravimétrique.

Il présente aussi de l'importance, à un autre point de vue, parce que la forme et les dimensions des grains déterminent, à un haut degré, la rapidité de combustion, et, par conséquent, la vitesse imprimée au projectile et la pression exercée sur l'arme, pression qui dépend de la mise en liberté de gaz à mesure que le projectile se meut dans le canon.

Il existe une très grande divergence d'opinions sur la meilleure forme à donner au grain. Cependant, on est généralement d'accord pour admettre que la surface d'ignition doit être aussi constante que possible, et cela est surtout désirable pour les fusils de grand calibre. C'est pourquoi on fabrique généralement les poudres à canon soit forme de fragments minces et plats, ou striés quelquefois, soit sous forme de baguettes ou de cordons cylindriques, massifs, ou mieux pourvus d'une seule ouverture longitudinale mais portant plus souvent plusieurs ouvertures longitudinales  . Il est clair qu'à mesure que la combustion avance, la surface extérieure diminue sans cesse ; mais lorsque la surface des ouvertures (ou canaux) augmente sans cesse, on obtient une mise en liberté de gaz sensiblement constante. De plus, lorsque le degré de combustion augmente avec la pression, on obtient également un dégagement de gaz accéléré, la charge étant en combustion.

Je le répète, on n'est pas encore d'accord sur la question de savoir quelle est la meilleure forme ou la plus efficace qu'il faut donner au grain à canon. Les dimensions du grain varient avec le calibre de la pièce. Les armes de 3,2 pouces en diamètre reçoivent un grain de un demi-pouce environ de longueur et de un quart de pouce de diamètre. Les armes d'un plus grand calibre ont des grains plus grands, en rapport avec l'augmentation du poids de la charge. Plus le grain est grand, plus la combustion est lente, toutes choses égales d'ailleurs.

Pour les fusils de 0,30 pouce de diamètre, les grains sont beaucoup plus petits. On les mesure en les tamisant, et leurs dimensions doivent être telles qu'ils puissent passer à travers des mailles de 0,06-0,08 pouce de diamètre et être retenus par un tamis à mailles de 0,03 pouce de diamètre.

Un certain nombre de poudres à fusil sont préparées sous forme de minces disques plats, presque carrés, de 0,075 pouce sur 0,075 pouce, et leur épaisseur est de 0,01 pouce. Quelques poudres à canon ont la même forme de disques, mais ceux-ci sont de dimensions plus grandes, soit $0,4 \times 0,4$ pouce et 0,025 pouce d'épaisseur.

Pour les revolvers, le grain est généralement plus fin et plus petit que celui de la poudre à fusil. Il passe à travers les mailles de 0,03 pouce, et cependant c'est encore un grain bien distinct, bien net, et nullement une fine poussière.

5° Il est très désirable que la température atteinte pendant la combustion de la charge de poudre soit aussi basse que possible parce que la détérioration ou l'usure de l'ouverture de la pièce est d'autant plus grande que la chaleur développée est plus forte. Ceci non seulement détruit rapidement l'arme et diminue le temps qu'elle doit servir, mais altère aussi sa justesse et réduit la vitesse de projection, en un temps relativement court, vu le dégagement de gaz autour du projectile, pendant qu'il passe à travers la portion détériorée de l'ouverture. C'est pour cette raison que beaucoup d'auteurs considèrent la nitroglycérine comme un ingrédient plutôt défavorable des poudres sans fumée, et on évite de l'employer, autant que possible, notamment s'il s'agit de charges lourdes. D'autres auteurs admettent que les avantages de la nitroglycérine sont trop grands, pour qu'on tienne compte des températures très élevées qu'elle produit et de la détérioration considérable qui s'ensuit. Ils cherchent à diminuer son action détériorante, en la mélangeant avec des hydrocarbures, destinés à abaisser la température. Les hautes qualités balistiques des poudres à nitroglycérine sont précisément dues à la production de chaleur, grâce à une combustion plus complète, la nitroglycérine fournissant l'oxygène.

La poudre en usage dans l'armée anglaise, la cordite, renferme 57 % de nitroglycérine, mais il paraît que l'artillerie est rapidement mise hors d'usage.

6° Il est essentiel que l'inflammation de la poudre se produise rapidement et facilement. La difficulté d'inflammation constitue pour la poudre un défaut sérieux, de même qu'il n'est pas avantageux que la poudre s'enflamme trop facilement. Il est vrai de dire que ces défauts se rencontrent rarement avec les poudres sans fumée bien fabriquées et granulées.

7° Il n'est pas nécessaire de rappeler que la présence, dans les poudres, de sels minéraux, laissant un résidu de cendres, est inadmissible, si ce n'est à l'état de très petites quantités. Les poudres dites sans fumée ne sont pas absolument sans fumée ; elles laissent échapper un faible brouillard qui est rapidement dissipé. L'addition de faibles quantités de sels minéraux peut être tolérée dans certaines poudres de guerre. A un point de vue pratique, les ingrédients d'une poudre de guerre doivent laisser très peu de cendres, et produire par conséquent une très légère fumée. Les poudres sans fumée, destinées à des usages sportifs, renferment fréquemment de grandes quantités de sels minéraux. Somme toute, la production d'une légère fumée est sans conséquence. Lorsqu'il s'agit d'explosifs employés pour les bombes de campagne et de siège, la production de fumée est avantageuse, en ce sens qu'elle permet de voir le point touché et de corriger le pointage.

8° Un autre point de haute importance et souvent entièrement négligé est la friabilité de la poudre ou du grain. Une poudre friable, dont les grains cassent facilement, est à rejeter.

Il en est de même d'une poudre qui se réduit facilement en poussière par le frottement des grains les uns contre les autres, pendant le transport ou par toute autre cause.

La présence de poussière de poudre dans l'espace à poudre peut être la cause de grands dangers,

parce que la poussière s'enflamme très rapidement et détermine une pression et une tension anormales sur l'arme. L'inflammation de la poussière est quelquefois si rapide qu'elle se résout en détonation.

C'est pourquoi le grain doit offrir un très haut degré de souplesse, ou au moins il ne doit pas être fragile.

Dans les poudres à canon à gros grain, des effets analogues peuvent être produits par la formation de fissures dans le grain. Ce fait implique la multiplication d'ouvertures et, par conséquent, l'augmentation de la surface de combustion ; il en résulte une grande rapidité de combustion, pouvant entraîner une augmentation de pression qui, dans certains cas, est également à même de se résoudre en détonation.

Comme les poudres sans fumée sont actuellement « colloïdées », elles sont généralement souples. Mais on rencontre parfois des poudres à petits grains qui présentent des signes de friabilité, et des poudres à gros grains qui offrent des indices de fissures, ce qui est probablement dû à une dessiccation trop rapide, déterminant un rétrécissement trop rapide et inégal. Ces défauts peuvent aussi être dus à l'emploi d'une quantité trop forte de dissolvant dans l'opération du colloïdage.

Quoi qu'il en soit, la friabilité et les fissures ne sont pas considérées comme des défauts bien importants.

9° Une poudre ne doit pas être sensible à l'excès aux chocs auxquels elle peut être exposée pendant le transport et le maniement. On ne rencontre que rarement ce défaut dans les poudres fabriquées d'après les procédés modernes. Les produits sensibles, telle que la nitroglycérine, sont si intimement mélangés avec les produits moins sensibles, tel que le coton-poudre colloïdé, que l'exsudation de nitroglycérine liquide devient impossible.

Ce n'est que rarement d'ailleurs qu'on rencontre des poudres sensibles à l'excès ; la plupart résistent aux chocs ordinaires d'une manière très satisfaisante. Un explosif, destiné à des charges brisantes, doit pouvoir résister, sans faire explosion, à des chocs extrêmement forts.

10° La poudre doit être sous une forme telle qu'on puisse la manier facilement dans les machines à charger.

11° Une bonne poudre doit pouvoir résister à l'action d'agents atmosphériques et autres, soit pendant le transport, soit pendant le magasinage etc.

a) Chaleur. Une poudre doit pouvoir être employée sous les conditions climatériques les plus différentes.

Le principal effet de la chaleur consiste à accélérer la combustion et à augmenter, par conséquent, la pression dans l'arme et la vitesse de projection. Dès lors, pour pouvoir être employée dans les petites armes, la poudre, exposée à une chaleur modérée — environ 130° F - ne doit pas augmenter la vitesse d'au delà de 100 pieds carrés, ni la pression d'au delà de 45 000 livres par pouce carré (comparaison avec le type). Et ces conditions doivent être satisfaites, soit que la poudre même ait été essayée et immédiatement chargée dans les cartouches, soit que les cartouches déjà chargées aient été soumises à l'action de la chaleur et tirées pendant qu'elles étaient encore chaudes.

On conçoit aisément que l'action de la chaleur tropicale ne doit produire aucune altération chimique ou autre.

Par exemple, une haute température ne doit pas déterminer l'exsudation de la nitroglycérine, ni produire la liquéfaction de ce corps ou de tout autre ingrédient. Elle ne doit pas causer la perte d'un ingrédient quelconque, par évaporation, ni donner naissance à une décomposition quelconque.

b) Humidité. L'exposition dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau ne doit exercer aucune influence nuisible sur une poudre. L'effet général d'une exposition de ce genre consiste à réduire la rapidité de la combustion et à diminuer, par conséquent, la pression dans l'arme et la vitesse de projection. Lorsque la vitesse est réduite, dans les petites armes, à 100 pieds au-dessous de la vitesse-type, la poudre doit être rejetée. En un mot, l'humidité a pour effet d'augmenter la difficulté d'inflammation.

Lorsqu'il s'agit d'explosifs, dans le sens de charges brisantes, cette propriété de résister à l'humidité n'est pas aussi essentielle, car, enfermé dans la bombe, l'explosif est par cela même à l'abri de l'humidité.

Quoi qu'il en soit, les poudres et les explosifs doivent être préparés de telle manière qu'ils soient exempts de propriétés absorbantes pour l'eau

c) Froid. Une bonne poudre ne doit pas souffrir, sous l'influence du froid, et doit pouvoir supporter une température d'au moins — 40°, pendant six heures au moins, sans rien perdre de ses propriétés premières. On connaît trop bien l'action du froid sur la nitroglycérine dans les dynamites, pour qu'il soit nécessaire d'en parler ici ; l'action de la chaleur alternant avec celle du froid est à même de déterminer l'exsudation de la nitroglycérine ou sa séparation d'avec la matière absorbante. Je dirai cependant que l'exposition à une température de — 40° C. n'exerce aucune influence appréciable sur une poudre bien préparée et consistant en un mélange de nitro-glycérine, de coton-poudre et de certaines autres substances.

12° Toutes les poudres et tous les explosifs doivent être stables, c'est-à-dire qu'il ne doit pas y avoir la moindre décomposition par l'action des ingrédients les uns sur les autres, ou sous l'influence de la chaleur, de la lumière, de l'humidité, etc Par exemple, une poudre de fusil ou de revolver, finement divisée, doit résister à une température de 65°,5 C, pendant vingt minutes au moins, sans émettre de vapeurs qui décolorent le papier à l'iodure de potassium amidonné, partiellement humecté de glycérine Une poudre à canon, réduite en fragments minces d'environ 0,02 pouce d'épaisseur, ne doit pas produire une décoloration, après avoir été chauffée à 100° C. pendant dix minutes.

Le coton-poudre, desséché à 46-47° C. environ, jusqu'à constance de poids, et exposé ensuite à l'air libre, pour reprendre la proportion normale d'eau qu'il doit contenir, soit 1,5-2,0 %, doit résister à

une température de 65°,5 C. pendant trente minutes au moins, sans décolorer le papier à l'iodure de potassium amidonné.

On conçoit donc aisément qu'une poudre ou un explosif doivent être exempts d'acides libres, pour pouvoir satisfaire à ces conditions de stabilité. Chacun des ingrédients doit être soigneusement purifié, et les acides libres doivent être éliminés ou neutralisés. Certains acides, comme l'acide picrique, et d'autres produits de substitution nitrés ne semblent pas exercer une influence quelconque sur le papier à l'iodure de potassium amidonné, même après avoir été chauffés pendant une heure et au delà, mais, en règle générale, les acides libres et les oxydes d'azote décolorent très rapidement le papier en question.

Des traces d'éther agissent rapidement, probablement à la suite de la formation d'aldéhyde. L'alcool, lentement oxydé à l'état d'aldéhyde ou ayant peut être subi la fermentation acétique, décolore très rapidement le papier réactif. D'une manière générale, tous les corps oxydants agissent de cette manière, de sorte que les ingrédients d'une poudre doivent être non seulement exempts d'acides libres, mais encore ils ne doivent pas renfermer des corps qui céderaient de l'oxygène, aux températures indiquées.

L'acide acétique décolore rapidement le papier, mais l'acide oxalique ne semble pas l'attaquer, en moins d'une heure.

On sait que la nitroglycérine, mal lavée et imparfaitement débarrassée de toute trace d'acide libre, se décompose spontanément. Les explosifs de cette nature doivent être traités aux carbonates alcalins ou alcalino terreux, pour empêcher leur acidification, pendant un magasinage prolongé ou sous l'influence de la chaleur et de l'humidité.

Même la nitroglycérine parfaitement neutre se décompose lentement, sous l'influence d'une chaleur modérée. Si la température ne dépasse pas 45° C., il n'y a aucune décomposition à craindre, et la nitroglycérine demeure stable vis-à-vis du papier à l'iodure de potassium amidonné. Exposée, pendant quelques semaines, à une température de 45-50° C., sa résistance à l'essai de la chaleur diminue beaucoup, et il est rare de trouver un échantillon de nitroglycérine pouvant résister à la température de 65° C., pendant plus de 30 minutes. Il suffit qu'elle résiste pendant 10 minutes, pour qu'elle soit considérée comme stable. A 180°, la nitroglycérine fait explosion, bien qu'on puisse en chauffer de petites quantités jusqu'à 200 ou même 210° C., sans déterminer d'explosion.

Le coton-poudre se décompose lentement, s'il n'a pas été soigneusement débarrassé d'acides libres, par lavage et neutralisation. En présence de traces d'acide libre, le coton-poudre se décompose, rien que par simple exposition à la lumière. Le coton-poudre, préparé avec toutes les précautions voulues, peut être maintenu, comme l'a montré Abel, à une température de 50° C. environ, pendant plusieurs mois, sans se décomposer, et même la lumière solaire intense n'a aucune action sur lui. La température critique du coton-poudre semble être située à 45° C. environ, car aux températures plus élevées il est à même de se décomposer, à moins d'avoir été préparé avec des soins exceptionnels Lorsqu'il s'agit d'emmagasiner le coton-poudre, on a l'habitude de l'humecter et d'éliminer l'excès d'eau, et il paraît que le coton-poudre humide est parfaitement stable. Ce produit s'enflamme à 180° C environ, bien que la température varie légèrement, suivant qu'on élève la température rapidement ou lentement.

Toutes les combinaisons nitrées, à moins qu'elles n'aient été préparées très soigneusement et purifiées ensuite, se décomposent à des températures relativement basses et même par simple exposition à la lumière. Il est nécessaire, dès lors, d'opérer de manière à avoir des produits parfaitement neutres, car des traces d'acide libre peuvent devenir très dangereuses, au bout de peu de temps déjà.

Tout ce qui a été dit au sujet de la nitroglycérine et du coton-poudre s'applique également aux produits de substitution nitrés des hydrocarbures aromatiques A moins d'avoir été préparés avec les plus grands soins, ces produits sont sujets à la décomposition spontanée.

En résumé donc, une poudre doit brûler assez lentement et dégager des gaz, d'une manière graduellement croissante

Un explosif doit mettre en liberté toute son énergie, dans le plus bref laps de temps possible.

L'état granulaire doit être en rapport avec le calibre de l'arme. La poudre ne doit pas produire de fumée, tandis que la production de fumée est éminemment désirable, dans le cas d'explosifs.

Un explosif doit être beaucoup plus sensible au choc qu'une poudre.

Sur l'essai dit « essai de la chaleur » appliqué aux explosifs

Par **M. W. Tullen.**

(*Journal of the Society of Chemical Industry*, vol. XX, p. 8.)

Bien peu d'essais empiriques ont une influence aussi grande sur les procédés de fabrication que l'essai dit « essai de la chaleur », journellement exécuté dans les fabriques d'explosifs. Grâce à cet essai, la stabilité ou la pureté des produits est contrôlée dans chacune des phases de la fabrication.

En 1897, Guttman (1) avait proposé de lui substituer la diphénylamine, et, plus récemment, Spica (2), critiquant l'emploi de ce réactif, propose de le remplacer par le chlorhydrate de m-phénylènediamine. Guttmann dit, entre autres : « L'essai à l'iodure de potassium, actuellement en usage, est inapplicable à la plupart des poudres sans fumée modernes et aussi à un certain nombre d'explosifs brisants ». C'est une assertion un peu trop exclusive, mais on ne peut nier que l'essai laisse à désirer. La présente

(1) *Moniteur scientifique*, 1898, p. 37. — (2) *Moniteur scientifique*, 1890, p. 313.

notice a pour objet de montrer que l'essai n'est pas aussi mauvais que certains auteurs le croient ; j'essayerai aussi d'en éliminer certains inconvénients.

A l'heure actuelle, la plupart des fabriques d'explosifs préparent elles-mêmes le papier réactif, et cela d'une manière aussi rapprochée que possible de la formule prescrite par le Home Office. Mais il faut faire observer que les papiers, provenant de sources différentes, donnent rarement les mêmes résultats, et quelquefois les écarts sont très grands.

Voici deux séries d'essais faits sur la cordite, avec emploi de six variétés différentes de papier.

Papier	Série I Minutes	Série II Minutes
A	22	19
B	27	24
C	40	37
D	21	25
E	50	46
F	37	37

Différence maximum dans la première série : 29 minutes
Différence maximum dans la seconde série : 27 minutes

Des cas analogues pourraient être multipliés à l'infini. mais les différences ne sont pas aussi prononcées, avec des explosifs ne devant pas résister à l'essai aussi longtemps que la cordite.

En recherchant la cause de ce phénomène, j'ai été amené à examiner la qualité du papier à filtrer employé. C'est le meilleur papier à filtrer anglais qui doit être employé, et il est prescrit qu'il doit être lavé à l'eau distillée et desséché. Mais. je peux affirmer avec une certitude presque absolue que, si quelqu'un voulait se donner la peine de s'adresser à trois fabricants de papier différents, il obtiendrait, à l'essai de la chaleur, trois résultats différents, bien qu'en employant absolument les mêmes produits chimiques. Comme il a été montré plus haut, les différences n'atteignent pas rarement 51 $^0/_0$, et alors on se demande quel résultat il faut choisir. Avec des essais empiriques de cette nature, il s'agit uniquement de se placer toujours dans des conditions identiques, et il ne s'ensuit pas, comme certains auteurs le pensent, que le papier lui-même ne vaut rien, parce qu'une « fournée » en avait donné des résultats trop faibles. Les papiers épais donnent toujours des résultats plus forts que les papiers minces, mais leur texture joue également un certain rôle D'autre part, les papiers, contenant des traces de produits chimiques employés à la purification de la pâte, donnent toujours des résultats bas.

Les fabricants d'explosifs savent généralement fort bien à quoi s'en tenir, sous ce rapport, mais c'est au ministère de la Guerre qu'ils abandonnent le soin de se mettre à l'abri de suprises, en ayant une provision suffisante de papier provenant d'une seule source. Lorsque la provision d'un papier est épuisée, on commande une nouvelle quantité, et le nouveau papier est « étalonné », avant d'être employé. Grâce à l'obligeance du Dr Kellner et du major Nathan, je suis en mesure de reproduire les résultats des dernières années ; mais les résultats suivants, faits au mois d'août de cette année-ci (1900), sont destinés à montrer la manière d'opérer. On verra que la marque O est un peu moins sensible que les marques M et N, mais ce facteur diminue avec l'âge.

TABLEAU I

Date de l'essai : 29 août 1900

Date de réception des papiers	Matière mixte			Nitroglycerine			Coton poudre			Cordite		
	M	N	O	M	N	O	M	N	O	M	N	O
25/11 1899. . .	14			8			21			68		
22/8 1900 . . .		15			11			22			68	
22/8 1900 . . .			19			18			24			70
25/11 1899. . .				10			24			81		
22/8 1900 . . .	15				10			24			81	
22/8 1900 . . .		16				12			24			83
25/11 1899. . .	16		19				19			55		
22/8 1900 . . .		17						19			55	
22/8 1900 . . .			20						20			58
Moyenne . . .	15	16	19 1/2	9	10 1/2	11 1/2	22 1/3	22 2/3	22 2/3	68	68	70 1/2

Le mélange mixte dont il est question ici et la pâte du tableau II sont des mélanges de nitroglycérine et de coton-poudre, employés dans la fabrication de la cordite.

On voit que la sensibilité du papier paraît diminuer avec l'âge, bien que la plupart des auteurs admettent le contraire. Tous sont d'accord cependant que les résultats sont erronés, jusqu'à six semaines d'âge, mais alors, pour des raisons encore inexpliquées, les papiers s'affermissent pour ainsi dire, et ils peuvent être conservés des années entières, sans s'altérer. Le papier en usage au ministère de la Guerre est du papier buvard mince. Son épaisseur moyenne est de 0,0082 pouce et il pèse 75 grammes par mètre carré.

Je voudrais proposer à toutes les personnes obligées d'essayer des explosifs, de faire venir le papier dont ils ont besoin d'une seule source, où que ce soit, et que la fabrication de ce papier soit sous le

contrôle constant d'un chimiste bien au courant des explosifs. Je voudrais proposer aussi que chacun s'approvisionne pour cinq ans au moins. Cette source de papier centrale, que j'ai en vue, sera ainsi très bien placée pour se mettre en rapport avec les différents gouvernements et comparer son papier avec les papiers-types.

De cette manière, on pourra réhabiliter l'essai de la chaleur qui n'est considérée que comme peu sérieux, par un grand nombre de personnes. Certes, on obtiendra même alors parfois des résultats anormaux, mais je suis certain qu'il n'y en aura qu'une fois sur mille. A l'heure actuelle, je suis occupé à faire des essais avec de minces plaques de faïence non émaillée, mais ces essais ne sont pas encore suffisamment avancés pour que j'en parle dès maintenant.

L'essai de la chaleur ne doit pas servir, comme on le croit souvent, à mesurer la stabilité relative de *différents* explosifs.

Il est ridicule, par exemple, de prétendre qu'en réunissant simplement les différents ingrédients qui entrent dans la constitution de la cordite, on obtient un explosif qui est quatre fois aussi stable que le coton-poudre employé.

J'ai eu fréquemment l'occasion de constater que l'essai de la chaleur donne des résultats différents, suivant qu'on examine l'intérieur ou la surface des grains et des cordons. Dans ces cas, assez fréquents, il sera certainement avantageux de posséder un essai de contrôle, et peut-être les essais de Guttmann et de Spica pourraient être utilisés dans ce but.

J'opère de la manière suivante. L'explosif à examiner est placé dans un tube en U que l'on chauffe, pendant 30 minutes, au bain-marie, à la température voulue.

On fait traverser le tube par un courant d'air lavé, et les gaz mis en liberté sont dirigés dans des tubes à absorption, contenant de la m-phénylènediamine. J'ai également essayé l'iodure de potassium amidonné, mais c'est la m-phénylènediamine qui me donne les résultats les plus satisfaisants. Après 30 minutes de chauffe, l'intensité de la teinte produite est déterminée de la même manière que lorsqu'on fait l'essai de Nessler. En la comparant à celle que produit un explosif-type, ou en faisant un essai à blanc, en combinant les deux, on peut établir un rapport entre cet essai et l'essai de la chaleur.

TABLEAU II

Essai de la chaleur fait avec différentes sortes de papier

Date de l'essai	Marque et date de réception	Nouveaux papiers reçus de Woolwich — Essai de la chaleur fait avec				Marque et date de réception	Provision antérieure — Essai de la chaleur fait avec			
		Coton poudre	Nitro-glycérine	Pâte	Cordite		Coton poudre	Nitro-glycérine	Pâte	Cordite
		Minutes	Minutes	Minutes	Minutes		Minutes	Minutes	Minutes	Minutes
16/1 1897	H	16	26	»	42	I	16 1/2	30	»	48
20/5 1897	H	13 1/2	36, 35	»	»	H	13 1/2	36, 35	»	»
19/7 1897	H	13, 16	26	»	»	H	14, 17	25	»	»
26/8 1897	K	16, 16	35, 35	16	»	H	15, 15	32, 32	16	»
15/10 1897	K	14, 15, 16	27, 30	20	36	K	14, 16, 15	27, 30	20	33
3/12 1897	K	15, 14 1/2, 14, 14, 15	28, 21	15	50, 42, 46	K	13, 13, 12, 12, 13	24, 17	13	43, 35, 38
3/3 1898	K	15, 15	31, 25	15, 15	82, 54	K	13, 13	31, 25	13, 13	82, 54
»	L	»	30, 36	15, 17	58, 86	K	»	25, 31	13, 15	54, 82
7/6 1898	K	15, 16, 13 1/2	25, 27, 32, 25, 34	15, 15	90, 102	K	15, 15, 15	25, 27, 24, 23, 22	15, 15	90, 102
»	L	15, 16, 14	26, 28, 24, 24	»	»	L	»	37, 28, 26	»	»
28/9 1898	L	16, 16	21, 21	17	72	L	15, 15	19, 19	17	66
11/1 1899	L, 11/1 99	14, 14	19, 25	15	62, 64	L, 28/9 99	14, 14	19, 25	15	62, 64
3/3 1899	M, 3/3 99	18, 14	35, 34	»	70, 71	»	16, 13	30, 29	»	65, 65
6/3 1899	»	16, 16	»	24	80	»	14, 14	»	20	74
8/5 1899	M, 6/5 99	19, 19	24, 26	20	78, 69	M, 3/3 99	19, 19	24, 26	20	78, 69
28/8 1899	M, 26/4 99	18 1/2 19 1/2	25, 24	20	80, 76	M. 6/5 99	18, 19	25, 24	20	80, 76
29/11 1899	M, 25/11 99	18, 18	25, 25	23	84, 84	M, 26/8 99	17, 17	24, 24	22	84, 84
26/1 1900	N, 26/1 00	21, 22, 27, 20, 20	32, 33, 28, 30	17	102, 68, 122, 126	M, 25/11 99	17, 17, 22, 15, 15	31, 32, 26, 27	13	83, 48, 102, 105
1/6 1900	N, 31/5 00	16 1/2, 15, 14	25, 24, 24 1/2	16	78, 79, 46	»	16, 15, 14	24, 24, 24	15	78, 78, 46
4/7 1900	N, 2/7 00	20, 21, 22	22, 21, 25	12	38, 54, 60	»	21, 20, 21	21, 20, 24	12	38, 54, 60
29/8 1900	N, 22/8 00	15, 16, 17	22, 24, 19	11, 10	68, 81, 55	»	14, 15, 16	21, 24, 19	8, 10	68, 81, 55
»	O, »	18, 19, 20	24, 24, 20	11, 12	70, 83, 58					
25 et 26/9 1900	O, 25/9 00	15, 20, 24	19, 19, 20	16, 16	45, 66, 42	»	15, 20, 24	19, 19, 20	16, 16	47, 67, 42

Dosage du métacrésol dans un mélange de crésols

Par **M. Hugo Ditz.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1900, p. 1050)

La méthode pour le dosage du métacrésol dans un mélange de crésols, méthode proposée par Raschig, présente l'inconvénient d'être trop circonstanciée. Elle exige au moins 5 heures de temps et implique toute une série d'opérations. C'est pourquoi je me permets de décrire ici une méthode dans laquelle l'inconvénient que je viens de signaler est réduit au minimum. Elle est basée sur le fait que les crésols isomères possèdent des pouvoirs d'absorption différents par rapport au brome ; elle permet de doser dans un mélange de trois isomères, d'une part, le métacrésol, d'autre part l'ortho et le paracrésol réunis.

Le procédé ne peut être employé que pour les mélanges de crésols purs, c'est-à-dire exempts de phénol et de xylols. Si cette condition est réalisée. le procédé donne des résultats très exacts, tout en étant expéditif. Lorsqu'on règle la marche de l'opération de la manière qui sera indiquée plus loin, l'orthocrésol et le paracrésol s'emparent chacun de deux atomes de brome, tandis que le métacrésol fixe exactement trois atomes de brome.Etant donné le poids des crésols employés et celui du brome absorbé. il est facile de calculer la quantité de métacrésol en présence, de même les quantités réunies des deux autres crésols.

Pour l'analyse, on pèse 1 gramme environ de mélange de crésols préalablement déshydratés, on fait dissoudre la pesée dans de l'eau additionnée éventuellement d'une petite quantité de soude caustique et on ajoute de l'eau de façon à avoir 250 centimètres cubes. Des portions de 25 centimètres cubes de cette solution sont introduites dans deux flacons bouchés à l'émeri, traitées par une quantité suffisante de solution bromuro-bromatée, préparée et titrée d'après Koppeschaar, additionnées de 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique (1 : 1), les mélanges sont agités exactement pendant 1 minute et additionnés de 20 centimètres cubes environ d'une solution à 5 % d'iodure de potossium. Après 1 heure de repos, l'iode mis en liberté est dosé au moyen d'hyposulfite de soude, et, d'après le nombre de centimètres cubes de la solution d'hyposulfite employés, on calcule la quantité de brome fixée par les crésols.

Soit x la quantité de métacrésol, y les poids réunis de l'orthocrésol et du paracrésol, d le poids du mélange analysé et b le poids du brome fixé. On a alors :

$$x + y = a$$

et

$$\frac{3\,\mathrm{Br}x + 2\,\mathrm{Br}y}{108,08} = b.$$

Quantité de métacrésol :

$$x = a - y = a - \frac{2,2195\,a - b}{0,7397} = \frac{b - 1,4798\,a}{0,7397}.$$

Avec un mélange de trois crésols purs préparé artificiellement, j'ai obtenu des résultats exacts à 0,5 % près.

Si les crésols renferment une petite quantité d'eau, on peut l'éliminer soit en chauffant la substance à l'étuve, soit en chauffant 5 à 10 grammes de crésols dans un petit ballon à distillation fractionnée à deux ou trois reprises à 180°. Après élimination de l'eau, on fait distiller les crésols en les recueillant dans un petit ballon sec. Pour éviter la volatilisation de la substance au cours de la pesée qui doit être, bien entendu, exacte, on ferme le petit ballon par un bouchon de liège traversé par un tube étiré en pointe et qui descend jusqu'au fond du ballon. L'extrémité extérieure du tube est fermée au moyen d'un capuchon de caoutchouc. Après avoir pesé le ballon et son contenu, on laisse tomber dans un ballon de 250 centimètres cubes un certain nombre de gouttes de crésols et on pèse de nouveau le petit ballon.

La méthode de Raschig offre l'avantage indéniable d'indiquer, par un dosage direct, la quantité de métacrésol et de pouvoir aussi être employée en présence de petites quantités de phénol Mais lorsque les crésols renferment de fortes proportions de phénols, cette méthode n'est plus applicable, de même qu'en présence de xylols.

Donc, lorsqu'on a affaire à des mélanges de crésols purs, il est avantageux d'employer ma méthode qui, au moins aussi exacte que celle de Raschig, est beaucoup plus expéditive et d'une exécution très facile. Le temps nécessaire pour effectuer l'analyse ne dépasse pas 2 heures. Les solutions titrées une fois préparées se conservent pendant très longtemps sans que leur titre soit modifié.

Le procédé Raschig permet de doser exactement le métacrésol dans un mélange qui renferme jusqu'à 10 % de phénol à côté des deux autres crésols isomères.

Par le mien on peut bien doser le phénol dans un mélange contenant l'orthocrésol et le paracrésol, mais il est impossible de doser chaque partie constitutive d'un mélange composé de trois crésols isomères et de phénol. Comme il est facile de doser exactement le métacrésol en présence de petites quantités de phénol par le procédé Raschig, il est permis de croire qu'on peut arriver à la solution du problème en combinant les deux méthodes. Mais si la proportion de phénol dans un mélange dépasse 10 %, on ne peut pas utiliser le procédé Raschig. Dans ce cas, il conviendrait d'ajouter au mélange soit une quantité définie de métacrésol pur, soit une quantité suffisante d'un mélange de crésols exempt de métacrésol, soit enfin une quantité définie d'un mélange de crésols dont la teneur en métacrésol est connue pour réduire la proportion de phénol au-dessous de 10 %.

A mon avis, on peut de cette manière se servir de la méthode Raschig dans les cas rares où les mélanges de crésols renferment plus de 10 % de phénol.

Analyse de l'acide nitrique et de l'acide mixte

Par **M. A. P. van Gelder**.

(*Journal of the Society of Chemical Industry*, 1900, p. 508.)

Pour certaines industries, la fabrication d'explosifs notamment, il est important de connaître la proportion exacte du peroxyde d'azote (AzO^2) et la quantité d'acide nitrique disponible ($HAzO^3$) que renferme l'acide nitrique ou l'acide mixte.

Il y a une différence considérable entre l'acide nitrique ($HAzO^3$) *réel* et l'acide *disponible* et entre le peroxyde d'azote (AzO^2) primitif et le peroxyde formé après addition d'acide sulfurique. A l'heure actuelle, il n'y a aucune uniformité dans les méthodes, au point de vue de l'évaluation de l'acide nitrique et des oxydes inférieurs, et bien souvent l'industriel éprouve une grande difficulté pour comprendre ce qu'on entend par acide nitrique, peroxyde d'azote, anhydride azoteux, etc. Tantôt, on désigne, sous le nom d'acide nitrique, l'acide nitrique total moins l'acide nitrique équivalent aux oxydes inférieurs; tantôt l'acide nitrique représente l'acide équivalent à la moitié des oxydes inférieurs, et, dans quelques cas, on représente par là l'acidité totale, sans tenir compte des oxydes inférieurs. Qu'il me soit permis d'indiquer les méthodes que j'emploie, pour analyser l'acide nitrique et l'acide mixte.

Acide nitrique. — On pèse, dans une fiole tarée, environ 10 grammes d'acide ; on ouvre la fiole, dans un entonnoir, sous l'eau, et on reçoit l'acide dans un ballon d'un litre. On remplit d'eau jusqu'au trait de jauge, on mélange bien et on titre 100 centimètres cubes de liqueur à la potasse ou la soude N/3. Les résultats, calculés en $HAzO^3$, représentent l'acidité totale. Pour connaître la proportion des oxydes inférieurs, on laisse couler 10 centimètres cubes de liqueur acide dans environ 100 centimètres cubes d'eau et on titre au permanganate K/10.

Acide mixte. — On opère de la même manière, si ce n'est qu'on évapore 100 centimètres cubes de liqueur acide, jusqu'à complète élimination de l'acide nitrique. On additionne le résidu de quelques gouttes d'eau chaude, pour dédoubler les oxydes nitriques qui auraient pu se former, opération que l'on répète à trois reprises différentes, par intervalle de 10 minutess On transvase alors l'acide dans un gobelet, et on titre l'acide sulfurique résiduaire. La différence entre l'acidité totale et l'acidité sulfurique représente l'acidité nitrique. Les oxydes inférieurs sont déterminés de la même manière que dans le cas d'acide nitrique, mais, à ce sujet, il y a lieu de faire observer que l'acide sulfurique du commerce renferme généralement une forte quantité d'arsenic, ce qui détermine des résultats trop élevés. Mais, le plus souvent, on n'en tient pas compte.

Le peroxyde d'azote dans l'acide nitrique et l'acide mixte donne les réactions suivantes :

Acide mixte.

$$2\,AzO^2 + H^2SO^4 = (HO)\,(AzO^2)SO^2 + HAzO^3.$$

Analyse de l'acide mixte.

$$(HO)\,(AzO^2)SO^2 + H)O = H^2SO^4 + HAzO^2.$$

Analyse de l'acide nitrique.

$$2\,AzO^2 + H^2O = HAzO^3 + HAzO^2.$$

Dès lors, la moitié du peroxyde d'azote primitif est disponible comme $HAzO^3$, dans l'acide mixte, la seconde moitié étant représentée par la quantité trouvée par titration.

L'équivalent en poids est donné dans le tableau suivant, en grammes par litre de solution normale :

$^1/_{10}$ $KMnO^4$.	31,6	
$^1/_2$ $HAzO^2$.	23,5	
$^1/_2$ AzO^2	23	dans l'acide mixte ou acide nitrique disponible
AzO^2	46	dans l'acide nitrique primitif
$^1/_2$ $HAzO^3$	31,5	équivalent aux oxydes inférieurs dans l'acide mixte ou acide nitrique disponible
$HAzO^3$	63	équivalent au peroxyde d'azote primitif dans l'acide nitrique ou l'acide mixte

Pour obtenir l'*acide nitrique original*, dans l'acide nitrique ou l'acide mixte, on doit déduire de l'acide nitrique total, trouvé par titration, l'acide nitrique équivalent au peroxyde d'azote primitif, dans l'acide nitrique ou l'acide mixte, soit 0,0063 gr. $HAzO^3$ par centimètre cube $HMnO^4N/10$ (3,16 gr. par litre).

Pour obtenir l'*acide nitrique disponible*, dans l'acide nitrique ou l'acide mixte, il faut déduire de l'acide nitrique total l'acide nitrique équivalent à la moitié seulement du peroxyde d'azote primitif, soit 0,00315 gr. $HAzO^3$ par centimètre cube $KMnO^4N/10$.

Exemple : 10,62 gr. d'acide nitrique, dilués à 1 000 centimètres cubes, nécessitent, pour 100 centimètres cubes, 45,0 c.c. de soude titrée, dont 1 centimètre cube = 0,0225 gr. $HAzO^2$. Donc, l'acidité totale est de 93,17 %.

15 grammes d'acide original (10 centimètres cubes) consomment 63 centimètres cubes de $KMnO^4N/10$, ce qui équivaut à 0,97 % AzO^2 non disponible ou 1,93 AzO^2 primitif (ou total) et à 1,32 % $HAzO^3$ non disponible ou 2,64 % $HAzO^3$ total.

En déduisant ces derniers nombres de l'acide total $HAzO^3$, on aura 91,85 % $HAzO^3$ disponible et 90,53 % $HAzO^3$ primitif dans l'acide nitrique.

On voit donc que l'acide disponible peut souvent être confondu avec l'acide primitif ou réel, à moins qu'on n'emploie le terme « disponible ». De même, on peut comprendre, sous le nom de peroxyde d'azote, le peroxyde primitif total ou simplement le peroxyde non disponible.

MATIÈRES ALIMENTAIRES

Etude comparée de la composition de la viande de bœuf de différentes régions de la France et des colonies.

Contribution à la technologie de la conserve de viande pour l'armée.

Par **M. Bousson**, pharmacien principal de 2e classe.

(*Revue du service de l'Intendance.*)

Objet de cette étude

La conserve de viande pour l'armée est préparée, en France et aux colonies ou pays de protectorat, avec la chair d'animaux de l'espèce bovine, présentant des conditions assez différentes de race, d'âge et d'élevage.

Aussi, la question s'est-elle posée de vérifier si, comme l'ont prétendu certains fabricants de conserve, la viande de bœuf des diverses régions de la France et des colonies présentait des différences sensibles dans sa composition chimique, particulièrement en ce qui concerne la teneur en matières minérales.

Il importe d'ailleurs d'être documenté à cet égard, car c'est en comparant la composition d'une conserve avec celle de la matière première qui l'a fournie, que l'on peut apprécier judicieusement la qualité du produit fabriqué et la loyauté de la fabrication.

Échantillons analysés et conditions de leur prélèvement

Les analyses dont les résultats sont présentés dans les tableaux ci-après ont porté sur les échantillons prélevés dans les usines de divers fabricants soumissionnaires de fournitures de conserve pour l'armée.

Les prélèvements ont été faits par les commissions militaires chargées de la surveillance de la fabrication dans chaque usine. Les instructions données à cet effet prescrivaient essentiellement d'examiner les animaux sur pied, d'en déterminer la race et l'âge, puis de choisir, dans chaque race, des bœufs et des vaches d'âges différents et de déterminer le poids vif de chaque animal ; après l'abat et le ressuage de la viande, de prendre le poids des quatre quartiers, de prélever sur la viande de chaque animal, dans la cuisse (morceau de la tranche grasse), dans l'épaule (morceau du paleron), dans le cou ou collier (morceaux dits veine grasse et veine maigre), une quantité de viande suffisante pour former de chacune de ces parties un kilogramme net de chair musculaire, sans graisse superficielle ni tendons. Chaque échantillon ainsi obtenu devait être subdivisé en deux ou trois morceaux d'égale grosseur et introduits dans une boîte à conserve du modèle réglementaire, qui devait porter en caractères estampés, un numéro d'ordre ou autre indication permettant de repérer le contenu de chaque récipient.

Les boites-échantillons étant remplies et bien repérées, devaient être fermées hermétiquement par les procédés en usage (soudure ou sertissage avec contre-soudure), puis mises à l'autoclave (autant que possible avec une charge de boîtes de conserves en cours de fabrication) et chauffées à 115° pendant deux heures, y compris le temps nécessaire pour atteindre 115.

Les boites qui ne seraient pas sorties bien étanches de cette stérilisation devaient être remplacées par d'autres préparées dans les mêmes conditions.

Les prélèvements ont été effectués dans les usines de :

Gomen-Ouaco (Nouvelle-Calédonie),
Antongobato, baie de Diégo-Suarez (Madagascar),
Marseille (usine Vidal-Angaurran),
Moulins (usine de la Société française de conserves pour l'armée),
Bordeaux (usine Dalidet),
Brest (usine de la Société Brestoise),
Lyon-Villeurbanne (usine Buchin et Cie).

Il est à noter que la stérilisation de la viande crue à 115°, pendant deux heures, a été assez efficace pour assurer, à quelques exceptions près, la conservation des échantillons. Les boîtes dont le contenu a été trouvé altéré étaient perforées accidentellement ou fissurées par le passage à l'autoclave ; par suite, celles-ci auraient dû être remplacées.

Les résultats analytiques consignés ci-après ont été obtenus en suivant la méthode décrite dans mon précédent travail : *Étude sur la conserve de viande*, inséré dans la *Revue du service de l'Intendance* de juillet-août 1897.

TABLEAU I. — VIANDE DE LA NOUVELLE-CALÉDONIE (1)

Race	Durham-Hereford			Durham-Hereford			Durham-Hereford			Durham-Hereford		
Sexe	Bœuf			Bœuf			Bœuf			Bœuf		
Age	4 ans			6 ans			7 ans			8 ans		
Poids vif	»			»			»			»		
Poids des quatres quartiers	210 kilogrammes			294 kilogrammes			233 kilogrammes			332 kilogrammes		
Repères des boites et des morceaux de viande	Cou	Epaule	Cuisse	Cou	Epaule	Cuisse	Cou	Epaule	Cuisse	Cou	Epaule	Cuisse
Etat des boites : extérieur	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal
» » intérieur	Id	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.
Bouillon : consistance	Solide à + 19°	Liquide à + 19°	Liquide à + 19°	Solide à + 19°	Liquide à + 19°	Liquide à + 19°	Solide à + 18°	Solide à + 18°	Liquide à + 18°	Solide à + 18°	Solide à + 18°	Liquide à + 18°
» aspect	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique
Poids brut des boites . . . gr.	1 255	1 228	1 230	1 245	1 230	1 232	1 229	1 250	1 230	1 225	1 240	1 251
Tare des boites . . . »	238	231	223	237	238	228	228	242	242	236	227	229
Poids net du contenu . . . »	1 017	997	1 007	1 007	1 002	1 004	1 001	1 008	997	989	1 013	1 022
» de la graisse libre . . . »	13	20	11	6	3	19	10	13	7	4,50	7	450
» du bouillon . . . »	325	363	378	448	480	425	447	467	459	427,50	418	492,50
» de la viande cuite . . . »	679	614	618	553	519	560	544	528	531	557	588	525
Acidité du bouillon :												
volume de soude normal neutralisé par 100gr cc.	6,8	6	8	7,50	7,50	7,50	8,50	8,50	9	6,50	8	7,50
totale, évaluée en acide sulfurique monhydraté »	1,08	1,06	1,48	1,65	1,77	1,56	1,86	1,94	2,02	1,36	1,63	1,58
Composition centésimale de la viande :												
eau	63,20	61,75	61,13	62,90	61,90	63,10	62,14	60,23	61,32	64,33	62,62	62,01
matière sèche	36,80	38,25	38,87	37,10	38,10	36,90	37,86	39,77	38,68	35,67	37,38	37,99
graisse interstitielle	5 32	2,60	3,28	4,96	2,60	2,56	2,50	4,00	2,50	1,68	5,55	1,80
matière minérale	1,00	1,15	1,05	1,05	1,10	1,10	1,35	1,30	1,60	1,50	0,80	0,80
extrait soluble dans l'alcool à 80°	2,70	1,90	3,10	3,10	3,00	2,00	2,10	2,00	3,00	2,80	2,70	2,80
Composition centésimale du bouillon :												
eau	88,55	89,48	90,07	89,40	89,50	88,30	90,70	90,70	90,95	90,18	89,15	91,30
matière sèche (extrait à 100-105°)	11,45	10,52	9,93	10,60	10,50	11,70	9,30	9,30	9,05	9,82	10,85	8,70
matière minérale	1,27	1,00	1,55	1,50	1,33	1,31	1,60	1,65	1,70	1,24	1,25	1,55
extrait soluble dans l'alcool à 80°	5,03	4,17	5,60	5,70	6,60	7,20	5,25	5,45	6,50	4,95	5,75	5,00
» insoluble dans l'alcool à 80° (gélatine)	6,42	6,35	4,33	4,90	3,90	4,50	4,05	3,85	2,51	4,87	5,10	3,70
Composition rapportée à 100 parties de viande crue :												
eau	70,49	70,61	71,32	74,32	74,93	72,57	74,27	73,57	74,53	75,21	73,14	75,85
matière organique azotée	23,63	24,69	24,36	21,14	22,23	22,95	21,93	21,61	21,81	22,01	21,96	21,62
matière grasse	4,82	3,61	3,10	3,30	1,64	3,31	2,35	3,38	2,03	1,40	3,91	1,36
matière minérale	1,06	1,09	1,22	1,24	1,20	1,17	1,45	1,44	1,63	1,38	0,99	1,17
Répartition des principes immédiats de la viande, après deux heures de cuisson à + 115° (p. 100 de la viande crue) :												
viande cuite	66,76	62,58	61,37	54,91	50,79	55,77	54,34	52,38	53,26	56,32	58,04	51,36
graisse libre	1,28	2,00	1,09	0,52	0,29	1,89	0,04	1,29	0,70	0,45	6,91	0,44
extrait passé dans le bouillon	3,65	3,83	3,72	4,71	5,03	4,95	4,15	4,30	4,16	4,24	4,47	4,19
matière minérale	0,39	0,38	0,58	0,667	0,636	0,55	0,714	0,76	0,78	0,535	0,515	0,746
Matières minérales :												
de la viande cuite	6,79	7,06	6,49	5,80	5,71	6,16	7,34	6,86	8,49	8,85	4,71	4,20
du bouillon	4,03	3,85	5,86	6,72	6,38	5,56	7,15	7,70	7,80	5,30	5,22	7,63
totales	10,82	10,91	12,35	12,52	12,09	11,72	14,49	14,56	16,29	14,15	9,93	11,83

(1) Prélèvement du 29 juin 1898 à l'usine de Gomen-Ouaco.

TABLEAU II. — VIANDE DE MADAGASCAR (1)

Race	Bœuf à bosse (Zébu)			Bœuf à bosse (Zébu)			Bœuf à bosse (Zébu)			Bœuf à bosse (Zébu)		
Sexe	Bœuf			Bœuf			Bœuf			Bœuf		
Age	5 ans			3 ans			4 ans			3 ans		
Poids vif	»			»			»			»		
Poids des quatre quartiers	»			»			»			»		
Repères des boîtes et des morceaux de viande	Nº 1 (cuisse)	Nº 2 (cuisse)	Nº 3 (cuisse)	Nº 13 (cuisse)	Nº 14 (cuisse)	Nº 15 (cuisse)	Nº 25 (épaule)	Nº 26 (épaule)	Nº 27 (épaule)	Nº 37 (cou)	Nº 38 (cou)	Nº 39 (cou)
Etats des boîtes : extérieur	Normal	Normal	Normal	Normal	Fond perforé	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal
» » intérieur	Id.	Id.	Id.	Id.	Contenu altéré	Id.	Id.	Id.	Id.	Taches brunes	Taches brunes	Taches brunes
Bouillon : consistance	Solide à + 18°	Liquide	Liquide	Solide à + 18°	»	Solide à + 18°	Solide à + 17°	Solide à + 17°	Solide à + 17°	Solide à + 18°	Solide à + 18°	Solide
» aspect	Rouge abricot	Rouge abricot	Rouge abricot	Rouge brique	»	Rouge abricot	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique
Poids brut des boîtes . . . gr.	412	516	441	490	»	517	495	492	505	500	458	510
Tare des boîtes . . . »	99	105	103	93	»	98	102	103	94	96	103	100
Poids net du contenu . . . »	313	411	338	397	»	419	393	389	411	404	355	410
» de la graisse libre . . . »	18	9	8	3	»	3	13	9	3	3	2	2
» du bouillon . . . »	89	165	142	166	»	180	149	157	175	170	159	182
» de la viande cuite . . . »	206	237	188	228	»	236	231	223	233	231	194	226
Acidité du bouillon :												
volume de soude normale neutralisé par 100gr cc.	13	9	11	8,5	»	8,5	7,5	6,5	8,5	6	5,6	6,5
totale, évaluée en acide sulfurique monohydraté »	0,56	0,72	0,76	0,69	»	0,73	0,59	0,50	0,57	0,49	0,43	0,57
Composition centésimale de la viande :												
eau	59,00	61,87	61,80	62,24	»	62,85	61,03	62,17	63,48	63,43	66,05	65,52
matière sèche	41,00	38,13	38,20	37,76	»	37,15	38,97	37,83	36,52	36,57	33,95	34,48
graisse interstitielle	5,72	3,48	5,28	3,08	»	1,88	3,60	6,00	4,64	6,40	2,40	3,00
matière minérale	1,10	1,15	1,05	1,15	»	1,10	1,05	1,00	1,10	1,00	1,10	1,10
extrait soluble dans l'alcool à 80°	2,80	2,80	3,00	3,12	»	3,12	3,00	2,40	2,80	3,00	2,40	2,70
Composition centésimale du bouillon :												
eau	90,00	90,75	90,75	90,60	»	91,10	90,10	88,10	90,70	89,80	89,65	90,55
matière sèche (extrait à 100-105°)	10,00	9,25	9,25	9,40	»	8,90	9,90	11,90	9,30	10,20	10,35	9,45
matière minérale	1,40	1,35	1,55	1,35	»	1,35	1,35	1,35	1,10	1,05	1,10	1,20
extrait soluble dans l'alcool à 80°	5,20	4,80	5,00	4,90	»	4,85	4,80	4,70	4,90	4,48	4,80	4,65
» insoluble dans l'alcool à 80° (gélatine)	4,80	4,30	4,25	4,50	»	4,05	5,10	7,20	4,40	5,72	5,55	4,80
Composition rapportée à 100 parties de viande crue :												
eau	64,42	72,11	72,50	73,63	»	74,54	70,04	71,19	74,61	74,06	76,25	76,31
matière organique azotée	20,01	22,50	21,05	21,19	»	22,20	19,61	21,95	20,95	20,53	21,01	20,88
matière grasse	14,45	4,19	5,30	3,96	»	2,04	9,22	5,75	3,35	4,40	1,84	1,68
matière minérale	1,12	1,20	1,15	1,22	»	1,22	1,13	1,11	1,09	1,01	0,90	1,13
Répartition des principes immédiats de la viande, après deux heures de cuisson à + 115° (p. 100 de la viande crue) :												
viande cuite	65,81	57,66	55,03	57,43	»	56,32	58,77	57,58	56,69	57,17	54,64	55,12
graisse libre	5,75	2,18	2,39	0,75	»	0,71	3,07	2,31	0,72	0,74	0,56	0,48
extrait passé dans le bouillon	2,84	3,71	3,88	3,92	»	3,74	3,30	4,39	3,95	4,28	4,63	4,19
matière minérale	0,399	0,542	0,568	0,564	»	0,579	0,511	0,544	0,439	0,440	0,489	0,531
Matières minérales :												
de la viande cuite	2,26	2,72	1,97	2,62	»	2,54	2,425	2,20	2,56	2,31	1,43	2,48
du bouillon	1,25	2,23	1,92	2,24	»	2,43	2,011	2,12	1,93	1,78	1,75	2,18
totales	3,51	4,95	3,89	4,86	»	5,02	4,436	4,32	4,49	4,09	3,18	4,66

(1) Prélèvements du 7 juillet 1898 à l'usine d'Antongobato (baie de Diégo-Suarez).

TABLEAU III. — VIANDE D'ALGÉRIE [1]

Race	Algérienne (Oran)			Algérienne (Oran)			Algérienne (Oran)			Algérienne (Oran)		
Sexe	Bœuf			Bœuf			Vache			Vache		
Age	4 ans			6 ans			6 ans			6 ans		
Poids vif	321 kilogrammes			305 kilogrammes			217 kilogrammes			298 kilogrammes		
Poids des quatre quartiers	184 »			174 »			109 »			172 »		
Repères des boites et des morceaux de viande	Nº 1 (cuisse)	Nº 2 (épaule)	Nº 3 (cou)	Nº 4 (cuisse)	Nº 5 (épaule)	Nº 6 (cou)	Nº 7 (cuisse)	Nº 8 (épaule)	Nº 9 (cou)	Nº 10 (cuisse)	Nº 11 (épaule)	Nº 12 (cou)
État des boites : extérieur	Léger bombage	Léger bombage	Léger bombage	Léger bombage	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal
« » intérieur	Taches noires	Taches noires	Taches brunes	Taches brunes	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.
Bouillon : consistance	Liquide à + 23°	Liquide à + 23°	Liquide à + 23°	Liquide à + 25°	Liquide	Liquide	Liquide à + 18°	Liquide à + 18°	Solide à + 18°	Liquide à + 18°	Solide à + 18°	Solide à + 18°
» aspect	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique
Poids brut des boites . . . gr.	1 262	1 246	1 265	1 287	1 272	1 225	1 259	1 270	1 301	1 244	1 248	1 270
Tare des boites . . . »	255	251	253	254	261	253	241	235	254	243	257	232
Poids net du contenu . . . »	1 007	995	1 012	1 033	1 011	972	1 018	1 035	1 047	1 001	911	1 038
» de la graisse libre . . . »	12	10	18	5,5	13	23	16	14	17	3	13	12
» de la matière sèche des écumes . . »	2	3	2	1,5	2	3	2	2	0,5	2	3	1
» du bouillon . . . »	414	436	426	463	428	411	450	446	430,5	451	387	442
» de la viande cuite . . . »	579	546	566	563	568	535	550	573	599	545	588	583
Acidité du bouillon :												
volume de soude normale neutralisé par 100gr cc.	9,5	9	10,5	10,5	8,5	9	9	7,5	7	10	9	9
totale, évaluée en acide sulfurique monohydraté »	2,02	1,92	2,18	2,38	1,78	1,81	1,98	1,63	1,47	2,20	1,70	1,94
Composition centésimale de la viande :												
eau	59,00	60,65	59,41	59,35	61,23	60,19	58,88	60,61	62,94	61,03	60,65	60,49
matière sèche	41,00	39,35	40,59	40,65	38,77	39,81	41,12	39,39	37,06	38,97	39,35	39,51
graisse interstitielle	5,20	2,40	4,60	2,32	4,08	5,12	4,60	3,20	3,30	2,24	4,12	3,72
matière minérale	1,05	1,05	1,09	0,95	0,85	0,95	1,10	1,10	1,05	0,90	0,90	1,025
extrait soluble dans l'alcool à 80°	2,70	3,30	2,33	2,95	2,95	2,85	3,00	2,90	2,90	2,90	2,45	2,50
Composition centésimale du bouillon :												
eau	93,35	91,20	91,95	93,25	92,25	92,75	93,40	93,00	91,75	93,25	91,20	92,45
matière sèche (extrait à 100-105°)	6,65	8,80	8,05	6,75	7,75	7,75	6,60	7,00	8,25	6,75	8,80	7,55
matière minérale	1,20	1,25	1,10	1,25	1,20	1,15	1,225	1,25	1,30	1,25	1,25	1,225
extrait soluble dans l'alcool à 80°	5,20	5,40	5 05	5,60	5,50	5,20	5,10	4,70	4,55	5,35	5,15	4,90
» insoluble dans l'alcool à 80° (gélatine)	1,45	3,40	3,00	1,15	2,25	2,05	1,50	2,30	3,70	1,40	3,65	2,65
Composition rapportée à 100 parties de viande crue :												
eau	72,30	73,24	71,93	74,14	73,45	73,35	73,20	73,63	73,73	75,24	71,60	73,34
matière organique azotée	22,44	23,33	22,70	22,97	22,00	20,46	21,62	22,10	21,78	22,19	23,61	22,32
matière grasse	4,17	2,32	4,35	1,80	3,57	5,18	4,05	3,12	3,36	1,52	3,74	3,25
matière minérale	1,99	1,11	1,02	1,09	0,98	1,01	1,13	1,15	1,13	1,05	1,05	1,09
Répartition des principes immédiats de la viande, après deux heures de cuisson à + 115° (p. 100 de la viande crue) :												
viande cuite	57,49	54,87	55,93	54,40	56,18	55,04	54,02	55,36	57,23	54,44	59,25	56,16
graisse libre	1,19	1,00	1,77	0,53	1,28	2,36	1,57	1,35	1,62	0,29	1,31	1,15
extrait passé dans le bouillon	2,73	3,85	3,38	3,02	3,28	3,06	2,91	3,01	3,39	3,04	3,43	3,21
matière minérale	0,476	0,547	0,459	0,558	0,508	0,458	0,529	0,523	0,531	0,550	0,488	0,521
Matières minérales :												
de la viande cuite	6,079	5,73	5,66	5,35	4,83	5,08	6,05	6 30	6,29	4,90	5,18	5,97
du bouillon	4,800	5,45	4,65	5,77	5,14	4,46	5,39	5,42	5,56	5,51	4,84	5,41
totales	10,879	11,18	10,31	11,12	9,97	9,54	11,44	11,72	11,85	10,41	10,42	11,38

(1) Prélèvement du 7 mars 1899 à l'usine Vidal-Angaurran à Marseille (Bouches-du-Rhône).

TABLEAU IV. — VIANDE DE BŒUF INDIGÈNE (1)

Race	Bourbonnaise			Bourbonnaise			Bourbonnaise			Bourbonnaise		
Sexe	Bœuf			Bœuf			Vache			Bœuf		
Age	4 ans			6 ans			6 ans			8 ans		
Poids vif	593 kilogrammes			660 kilogrammes			610 kilogrammes			720 kilogrammes		
Poids des quatres quartiers	342 »			363 »			335 »			402 »		
Repères des boites et des morceaux de viande	Nº 1 (cuisse)	Nº 2 (épaule)	Nº 3 (cou)	Nº 4 (cuisse)	Nº 5 (épaule)	Nº 6 (cou)	Nº 7 (cuisse)	Nº 8 (épaule)	Nº 9 (cou)	Nº 10 (cuisse)	Nº 11 (épaule)	Nº 12 (cou)
Etat des boites : extérieur	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal
» » intérieur	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.	Id.
Bouillon : consistance	Liquide à + 20°	Liquide à + 20°	Liquide à + 20°	Liquide à + 20°	Liquide à + 20°	Liquide à + 20°	Liquide	Liquide	Liquide	Liquide	Liquide	Liquide
» aspect	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique
Poids brut des boites gr.	1 251	1 253	1 249	1 235	1 227	1 261	1 235	1 265	1 238	1 248	1 254	1 243
Tare des boites »	250	237	260	243	232	251	238	243	240	250	246	242
Poids net du contenu »	1 001	1 016	989	992	995	1 010	997	1 022	998	998	1 008	1 001
» de la graisse libre »	3	9	15	3	2	5	3,5	8	9	8	5	12
» du bouillon »	445	435	417	455	455	464	473,5	463	425	473	470	479
» de la viande cuite »	553	572	557	534	538	541	520	551	564	517	533	510
Acidité du bouillon :												
volume de soude normale neutralisé par 100gr cc.	10	9	8	10,5	10,5	9,5	9,5	9	7,5	10,5	10,5	9,4
totale, évaluée en acide sulfurique monohydraté »	2,18	1,91	1,61	2,33	2,33	2,15	2,20	2,08	1,58	2,43	2,41	2,22
Composition centésimale de la viande :												
eau	58,78	61,39	60,33	59,19	59,42	59,55	58,07	59,72	62,57	57,50	58,32	57,78
matière sèche	41,22	38,61	39,67	40,81	40,58	40,45	41,93	40,28	37,43	42,50	41,68	41,22
graisse interstitielle	2,88	3,68	3,64	2,28	1,56	2,64	3,44	4,12	2,84	3,84	2,88	3,48
matière minérale	1,10	1,07	1,00	1,10	1,075	1,20	1,20	1,15	1,15	1,10	1,10	1,00
extrait soluble dans l'alcool à 80°	2,40	2,30	2,20	3,00	2,82	2,60	3,00	2,96	2,70	3,10	3,20	2,90
Composition centésimale du bouillon :												
eau	93,50	92,80	93,15	92,75	92,55	92,10	93,15	93,75	91,55	92,85	91,95	93,10
matière sèche (extrait à 100-105°)	6,50	7,20	6,85	7,25	7,45	7,90	6,85	7,25	8,45	7,15	8,05	6,90
matière minérale	1,45	1,40	1,375	1,65	1,65	1,70	1,45	1,45	1,30	1,40	1,26	1,25
extrait soluble dans l'alcool à 80°	5,00	4,65	4,60	5,55	5,65	5,15	5,55	5,20	5,20	5,70	5,85	5,10
» insoluble dans l'alcool à 80° (gélatine)	1,50	2,55	2,25	1,70	1,80	2,65	1,30	2,15	3,25	1,45	2,20	1,80
Composition rapportée à 100 parties de viande crue :												
eau	74,03	74,29	73,25	74,41	74,45	74,21	74,53	74,22	74,34	73,79	73,71	73,99
matière organique azotée	23,16	21,50	22,04	22,70	23,24	22,47	22,02	21,59	21,96	22,18	23,11	21,94
matière grasse	1,56	3,01	3,57	1,52	1,02	1,90	2,14	3,00	2,50	2,79	2,01	2,97
matière minérale	1,25	1,20	1,14	1,37	1,29	1,42	1,31	1,19	1,20	1,24	1,17	1,10
Répartition des principes immédiats de la viande, après deux heures de cuisson à + 115° (p. 100 de la viande crue) :												
viande cuite	55,24	56,29	56,42	53,83	54,07	53,56	52,15	53,91	56,51	51,80	52,87	50,94
graisse libre	0,29	0,88	1,50	0,30	0,20	0,49	0,35	0,78	0,90	0,80	0,49	1,19
extrait passé dans le bouillon	2,89	3,08	2,88	3,32	3,40	3,62	3,25	3,28	3,59	3,38	3,75	3,30
matière minérales	0,644	0,600	0,579	0,757	0,708	0,781	0,687	0,519	0,554	0,662	0,587	0,598
Matières minérales :												
de la viande cuite	6,08	6,15	5,57	5,87	5,78	6,49	6,24	6,88	6,47	5,68	5,86	6,10
du bouillon	6,45	6,09	5,73	7,51	7,45	7,89	6,85	5,31	5,53	6,62	5,92	5,98
totales	12,53	12,24	11,30	13,38	12,83	14,38	13,09	12,19	12,00	12,30	11,78	11,08

(1) Prélèvements du 6 février 1899 à l'usine de la Société française de conserve pour l'Armée, à Moulins (Allier).

TABLEAU V. — VIANDE DE BŒUF INDIGÈNE (1)

Race	Limousine			Limousine			Garonnaise			Limousine			Garonnaise		
Sexe	Bœuf			Bœuf			Bœuf			Vache			Vache		
Age	4 ans			8 ans			8 ans			6 ans			6 ans		
Poids vif	562 kilogrammes			819 kilogrammes			884 kilogrammes			428 kilogrammes			497 kilogrammes		
Poids des quatre quartiers	291 »			402 »			433 »			225 »			263 »		
Repères des boites et des morceaux de viande.	A. I Cuisse	A. 2. Epaule	A. 3. Cou	E. I. Cuisse	E. 2 Epaule	E. 3. Cou	D. I. Cuisse	D. 2. Epaule	D. 3. Cou	C. I. Cuisse	C. 2. Epaule	C. 3. Cou	B. I. Cuisse	B. 2. Epaule	B. 3. Cou
Etats des boites : extérieur	Normal	Normal	Normal	Normal	Bombage	Fissure	bombage	Boite fuitée	Normal	Léger bombage	Léger bombage	Normal	Normal	Normal	Normal
» » intérieur	Id.	Id.	Id.	Taches noires	Boite fuitée				Taches brunes	Taches noires	Moiré brun	Taches brunes	Taches brunes	Taches brunes	Id.
Bouillon : consistance	Liquide à + 22°	Liquide à + 22°	Liquide à + 23°	Liquide à + 22°	Contenu putréfié	Contenu putréfié	Contenu altéré	Contenu putréfié	Liquide	Liquide	Liquide	Liquide	Liquide	Liquide	Liquide
» aspect	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique					Teinte rouille	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique
Poids brut des boites . . . gr.	1 223	1 277	1 275	1 215	»	»	»	»	1 221	1 241	1 272	1 272	1 259	1 260	1 272
Tare des boites . . . »	232	245	254	216	»	»	»	»	222	230	245	245	246	245	257
Poids net du contenu . . . »	1 001	1 032	1 021	999	»	»	»	»	999	1 011	1 027	1 027	1 013	1 015	1 015
» de la graisse libre . . . »	4	8	5	2	»	»	»	»	3	3	10	5	3	4	4
» de la matière sèche des écumes. »	1	1	1	0,7	»	»	»	»	2	2	2	2	3	2	2
» du bouillon . . . »	415	445	402	397,3	»	»	»	»	431	435	445	422	452	466	447
» de la viande cuite . . . »	581	578	613	599	»	»	»	»	563	571	570	598	555	543	562
Acidité du bouillon :															
volume de soude normale neutralisé par 100 grammes . . . cc.	8,5	6	8	8,5	»	»	»	»	7	10,5	10	8	9	9	7,5
totale, éval en acide sulf. monohydraté. »	1,72	1,30	1,57	1,51	»	»	»	»	1,42	2,29	2,11	1,60	1,93	2,02	1,59
Composition centésimale de la viande :															
eau . . .	63,60	62,32	65,74	61,34	»	»	»	»	60,42	59,5	59,45	62,88	58,65	60,00	61,49
matière sèche . . .	36,40	37,38	34,26	38 63	»	»	»	»	39,58	40,5	40,55	37,12	41,35	40,00	38,51
graisse interstitielle . . .	3,48	3,16	2,68	2,16	»	»	»	»	3,68	1,28	2,88	1,72	3,40	3,52	2,68
matière minérale . . .	1,05	1,05	1,10	1,00	»	»	»	»	1,00	1,10	1,10	0,90	1,10	0,95	1,05
extrait soluble dans l'alcool à 80° . . .	3,20	3,10	2,60	5,40	»	»	»	»	2,50	1,50	1,58	2,75	3,10	2,86	2,75
Composition centésimale du bouillon :															
eau . . .	93,48	93,70	92,15	94,60	»	»	»	»	95,00	93,90	93,75	92,85	94,00	94,45	93,75
matière sèche (extrait à 100-105°) . . .	6,52	6,30	7,85	5,40	»	»	»	»	5,00	6,10	6,25	7,15	6,00	5,55	6,25
matière minérale . . .	1,20	1,25	1,25	1,35	»	»	»	»	1,25	1,30	1,35	1,15	1,375	1,35	1,25
extrait soluble dans l'alcool à 80° . . .	4,67	4,80	4,35	5,00	»	»	»	»	4,35	5,20	5,25	5,25	5,15	4,70	4,85
» insoluble dans l'alcool à 80° (gélat.) .	1,85	1,50	3,50	0,40	»	»	»	»	0,65	0,90	1,00	1,90	0,85	0,85	1,40
Composition rapportée à 100 parties de viande crue :															
eau . . .	75,67	75,57	85,75	74,40	»	»	»	»	75,03	74,00	73,61	75,17	74,07	75,46	75,33
matière organique azotée . . .	20,81	20,77	21,00	22,96	»	»	»	»	21,49	23,80	22,62	22,36	22,56	21,11	21,66
matière grasse . . .	2,41	2,54	2,10	1,49	»	»	»	»	2,38	1,02	2,58	1,49	2,15	2,28	1,88
matière minérale . . .	1,11	1,12	1,15	1,15	»	»	»	»	1,10	1,18	1,19	0,99	1,22	1,15	1,13
Répartition des principes immédiats de la viande, après deux heures de cuisson à + 115° (p. 100 de la viande crue) :															
viande cuite . . .	58,4	56,00	60,03	59,84	»	»	»	»	56,35	56,47	55,50	58,22	54,78	53,47	55,36
graisse libre . . .	0,399	0,775	0,489	0,200	»	»	»	»	0,300	0,296	0,373	0,486	0,298	0,394	0,394
extrait passé dans le bouillon. . .	2,73	2,72	3,19	2,20	»	»	»	»	2,40	2,76	2,72	3,03	2,83	2,66	2,89
matière minérale . . .	0,498	0,539	0,493	0,534	»	»	»	»	0,520	0,547	0,567	0,457	0,595	0,607	0,534
Matières minérales :															
de la viande cuite . . .	6,10	6,07	6,74	5,99	»	»	»	»	5,63	6,28	6,27	5,38	6,10	5,16	5,90
du bouillon . . .	4,99	5,57	5,04	5,34	»	»	»	»	5,20	5,54	5,83	4,70	6,04	6,17	5,43
totales . . .	11,09	11,64	11,78	11,33	»	»	»	»	10,83	11,82	12,10	10,08	12,14	11,33	11,33

TABLEAU VI. — VIANDE DE BŒUF INDIGÈNE (1)

Race	Forézienne			Forézienne			Forézienne		
Sexe	Bœuf			Bœuf			Bœuf		
Age	7 ans			6 ans			8 ans		
Poids vif	550 kilogrammes			580 kilogrammes			560 kilogrammes		
Poids des quatre quartiers	330 »			360 »			320 »		
Repères des boîtes et des morceaux de viande	Nº 1 (cou)	Nº 2 (cuisse)	Nº 3 (épaule)	Nº 4 (cou)	Nº 5 (cuisse)	Nº 6 (épaule)	Nº 7 (cou)	Nº 8 (cuisse)	Nº 9 (épaule)
État des boîtes : Extérieur	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal
» » Intérieur	Id.	Id	Id.	Id.	Id.	Id.	moiré brun	moiré brun	moiré brun
Bouillon : Consistance	Solide à 17°	Liquide à 17°	Semi-liquide	Solide à 16°	Liquide à 16°	Solide à 16°	Liquide à 17°	Liquide à 17°	Liquide
» Aspect	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouge brique	Rouille	Rouille	Rouille
Poids brut des boîtes gr.	1 236	1 247	1 222	1 224	1 219	1 212	1 234	1 262	1 263
Tare des boîtes »	233	235	226	235	226	224	232	240	230
Poids net du contenu »	1 003	1 012	996	989	996	988	1 002	1 022	1 033
» de la graisse libre »	13,0	11,0	8,0	10,0	7,0	13,0	6,0	8,0	11,0
» de la matière sèche des écumes »	1,5	1,7	2,0	1,4	0,9	1,5	0,4	2,4	1,0
» du bouillon »	383,5	451,3	445,0	405,6	429,1	431,5	381,6	462,6	454,0
» de la viande cuite »	605,0	548,0	541,0	572,0	556,1	542,0	614,0	549,0	567,0
Densité du bouillon à + 30°	1 036	1 026	1 030	1 030	1 027	1 029	1 029	1,025	1 027
Acidité du bouillon :									
volume de soude normale neutralisé par 100gr cc.	6,5	9	9	7	9,5	8,5	6	8,5	9
totale, évaluée en acide sulfurique monohydraté. »	1,22	1,98	1,96	1,37	2,0	1,75	1,12	1,92	1,99
Composition centésimale de la viande :									
eau	64,07	60,84	60,60	63,62	60,83	61,15	64,92	59,86	59,85
matière sèche	35,93	39,16	39,40	36,38	39,17	38,85	35,08	40,14	40,15
graisse interstitielle	2,12	2,12	2.96	2,14	2,40	4,32	2,48	2,56	4,76
matière minérale	1,05	0,85	1,0	1,05	1,07	0,85	1,05	1,10	0,85
extrait soluble dans l'alcool à 80°	1,50	2,35	2,40	2,40	1,65	2,80	2,50	3,10	2,80
Composition centésimale du bouillon :									
eau	91,55	92,55	91,65	92,40	92,60	91.80	90,83	93,25	92,23
matière sèche (extrait à 100-105°)	8,45	7,45	8,35	7,60	7,40	8,20	9,17	6,75	7,77
matière minérale	1,25	1,25	1,20	1,20	1,25	1,20	1,20	1,25	1,25
extrait soluble dans l'alcool à 80°	4,45	4,95	4,95	4,55	5.10	4,85	4,52	4,80	4,97
» insoluble dans l'alcool à 80° (gélatine)	4,00	2,50	3,40	3,05	2,30	3,35	4,60	1,95	2,80
Composition rapportée à 100 parties de viande crue :									
eau	73,73	74,31	73,86	74,69	74,07	73,64	74,38	74,45	73,39
matière organique azotée	22,56	22,45	22,66	21,98	22,86	21,69	22,41	22,25	21.93
matière grasse	2,57	2,23	2,41	2,24	2,04	3,68	2,11	2,15	3,67
matière minérale	1,11	1,01	1,07	1,09	1,03	0,99	1,10	1,15	1,01
Répartition des principes immédiats de la viande après deux heures de cuisson à + 115° (p. 100 de la viande crue) :									
viande cuite	60,31	54,15	54,31	57,83	55,99	54,85	61,27	53,71	55,85
graisse libre	1,296	1,086	0,813	1,011	0,704	1,315	0,598	0,782	1,064
extrait passé dans le bouillon	3,23	3,32	3,73	3,11	3,19	3,58	3,49	3,05	3,41
matière minérale	0,477	0,557	0,536	0,491	0,439	0,024	0,457	0,565	0,548
Matières minérales :									
de la viande cuite	6,35	4,65	5,41	6,01	5,95	4,61	6,45	6,04	4,84
du bouillon	4,79	5,64	5,34	4,86	4,36	5,18	4,58	5,78	5,67
totales	11,14	10,29	10,75	10,87	10,31	9,79	11,03	11,82	10,51

(1) Prélèvements du 1er février 1899 à l'usine de Lyon-Villeurbanne (Rhône).

TABLEAU VI (*Suite*). — VIANDE DE BOEUF INDIGÈNE (1)

Race	Forézienne			Charollaise			Comtoise		
Sexe	Vache			Bœuf			Vache		
Age	8 ans			8 ans			6 ans		
Poids vif	420 kilogrammes			720 kilogrammes			500 kilogrammes		
Poids des quatre quartiers	236 »			360 »			260 »		
Repères des boîtes et des morceaux de viande	Nº 10 (cou)	Nº 11 (cuisse)	Nº 12 (épaule)	Nº 13 (cou)	Nº 14 (cuisse)	Nº 15 (épaule)	Nº 16 (cou)	Nº 17 (cuisse)	Nº 18 (épaule)
Etat des boîtes : extérieur	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal
» » intérieur	Moiré faible	Moiré faible	Id	Taches brunes	Taches brunes	Taches brunes	Id.	Id.	Id.
Bouillon : consistance	Gelée molle à 17º	Liquide à 17º	Liquide à 17º	Liquide à 21º	Liquide	Liquide	Solide à 16º	Liquide à 16º	Mi-solide à 16º
— aspect	Rouille	Rouge brique	Rouille	Rouille	Rouille	Rouille	Rouille	Rouille	Rouille
Poids brut des boîtes	1 192	1 220	1 237	1 246	1 233	1 214	1 252	1 237	1 224
Tare des boîtes gr.	209	224	231	221	227	214	232	230	231
Poids net du contenu »	983	996	1 006	1 025	1 006	1 000	1 020	1 007	963
» de la graisse libre »	19,0	12,0	22.0	5,0	4,0	12,0	9,0	8,0	11,5
» de la matière sèche des écumes »	0,4	1.3	1,4	1.0	1,5	1,6	0,9	1,0	0,7
» du bouillon »	351,6	382,7	391,6	462,0	453,5	407,4	372,1	443,0	400,3
» de la viande cuite »	612,0	600,0	591,0	557,0	547,0	579,0	538,0	555,0	576,0
Densité du bouillon à + 30º	1 032	1.031	1 032	1 025	1 025	1 026	1 030	1 026	1 028
Acidité du bouillon :									
volume de soude normale neutralisé par 100gr cc.	7,0	8,0	8,0	7,5	9,5	8,5	7,5	10,0	8,5
totale, évaluée en acide sulfurique monohydraté »	1,20	1,27	1,47	1,69	2,10	1,69	1,36	2,17	1.66
Composition centésimale de la viande :									
eau	64,66	63,18	62,01	60,4	60,59	61,68	61,91	59,38	59,55
matière sèche	35,34	36,82	37,99	39,6	39,41	38,32	38,09	40,62	40,45
graisse interstitielle	4,48	2,32	5,36	2,20	1,54	3,00	3,60	2,76	4,30
matière minérale	0,95	1,10	1,0	1,0	1,05	1,05	1,0	1,05	1,05
extrait soluble dans l'alcool à 80º	1,85	2,40	2,50	2,35	3,0	2,70	2,30	2,60	2,70
Composition centésimale du bouillon :									
eau	91,10	91,83	91,13	92,85	93,23	92.95	91,85	93,10	92,65
matière sèche (extrait à 100-105º)	8.90	8,17	8,87	7,15	6,77	7,05	8,15	6,90	7,35
matière minérale	1,10	1,00	1,25	1,25	1,35	1,30	1,25	1,35	1,30
extrait soluble dans l'alcool à 80º	4,45	4,67	4,75	5,0	5,35	4,95	4,95	5,10	4,90
» insoluble dans l'alcool à 80º (gélatine)	4,45	3,50	4,12	2,15	1,42	2,10	3,20	1,80	2,45
Composition rapportée à 100 parties de viande crue :									
eau	72,84	73,33	71,90	74,67	74,97	73,58	74,79	73,69	71,94
matière organique azotée	21.44	23,03	21,70	22,57	22,64	22,36	21,42	22,83	22.87
matière grasse	4.72	2,60	5,33	1,67	1.23	2,94	2,81	2,31	4,05
matière minérale	0,98	1,04	1,07	1,09	1,16	1,14	0,98	1,17	1,14
Répartition des principes immédiats de la viande, après deux heures de cuisson à + 115º (p. 100 de la viande crue) :									
viande cuite	62,25	60,24	58,74	54,34	54,37	57,90	52,75	55,11	58,00
graisse libre	1,932	1,204	2,186	0,487	0,398	1,20	0,882	0,794	1.560
extrait passé dans le bouillon	3,18	3,41	3,45	3,22	3,22	2,87	2,97	3,03	2,97
matière minérale	0,393	0,383	0,486	0,550	0,608	0,529	0,455	0,593	0,524
Matières minérales :									
de la viande cuite	5.81	6,60	5,91	5,57	5,74	6,08	5,38	5,83	6,05
du bouillon	3,87	3,82	4,89	5,64	6,12	5,29	4,65	5,98	5,21
totales	9,68	10,42	10,80	11,21	11,86	11,37	10,03	11,81	11,26

(1) Prélèvements du 1er février 1899 à l'usine de Lyon-Villeurbanne (Rhône).

Race	Bretonne			Bretonne			Bretonne			Bretonne		
Sexe	Bœuf			Bœuf			Vache			Bœuf		
Age	4 ans			6 ans			6 ans			8 ans		
Poids vif	310 kilogrammes			327 kilogrammes			411 kilogrammes			306 kilogrammes		
Poids des quatre quartiers	162 »			170 »			204 »			164 »		
Repères des boîtes et des morceaux de viande	Nº 1 (cuisse)	Nº 2 (épaule)	Nº 3 (cou)	Nº 4 (cuisse)	Nº 5 (épaule)	Nº 6 (cou)	Nº 7 (cuisse)	Nº 8 (épaule)	Nº 9 (cou)	Nº 10 (cuisse)	Nº 11 (épaule)	Nº 12 (cou)
État des boîtes : Extérieur	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Surch. de soud.	Normal	Normal
» » Intérieur	Id.	Id.	Id.	Taches brunes	Id.	Id.	Taches bleuâtres	Taches bleuâtres	Taches bleutées	Moirure noire	Taches bleutées	Taches bleutées
Bouillon : Consistance	Liquide à 19º	Gelée molle à 19º	Gelée molle à 19º	Liquide à 21	Liquide à 21	Liquide à 21º	Liquide à 19º	Solide à 19º	Liquide à 19º	Gelée molle	Solide à 19º	Solide à 19º
» Aspect	Teinte rouille	Teinte rouille	Rouille	Rouille	Rouille	Rouge brique	Rouille	Rouille	Rouille	Rouille	Rouille	Rouille
Poids brut des boîtes gr.	1 250	1 240	1 262	1 252	1 272	1 229	1 226	1 267	1 224	1 313	1 222	1 238
Tare des boîtes »	232	243	230	247	248	243	229	226	230	246	234	235
Poids net du contenu »	1 018	997	1 032	1 005	1 024	986	997	1 041	994	1 067	991	1 003
» de la graisse libre »	43,0	30,0	21,0	29,0	17,0	31,0	36,0	29,0	30,0	48,0	37,0	29,0
» de la matière sèche des écumes »	1,3	0,6	1,3	0,7	0,8	1,0	0,7	1,0	2,5	1,8	0,6	0,7
» du bouillon »	380,7	372,4	411,7	409,3	440,2	393,0	410,3	418,0	421,5	390,2	384,4	416,3
» de la viande cuite »	593,0	594,0	598,0	566,0	566,0	561,0	550,0	593,0	540,0	627,0	569,0	557,0
Densité du bouillon à + 30º	1 030	1 031	1 031	1 029	1 028	1 030	1 028	1 030	1 027	1 030	1 032	1 033
Acidité du bouillon :												
volume de soude normale neutralisé par 100gr cc.	10,0	9,0	7,0	9,0	8,0	7,0	8,0	7,0	6,5	9,0	9,5	8,0
totale, évaluée en acide sulfurique monohydraté »	1,86	1,64	1,41	1,79	1,72	1,34	1,60	1,43	1,34	1,71	1,85	1,63
Composition centésimale de la viande :												
eau	59,02	58,15	60,81	59,25	59,97	59,64	59,51	61,52	61,96	58,45	59,24	60,52
matière sèche	40,98	41,85	39,19	40,75	40,03	40,36	40,49	38,48	38,04	41,55	40,76	39,48
graisse interstitielle	10,60	11,28	6,52	6,12	5,44	8,88	7,96	6,52	5,44	10,08	6,92	6,16
matière minérale	1,0	1,0	1,0	1,025	1,0	0,95	0,905	0,025	1,0	1,05	1,10	1,05
extrait soluble dans l'alcool à 80º	2,65	2,55	2,60	2,60	2,80	2,30	2,30	2,65	2,60	2,90	2,90	2,06
Composition centésimale du bouillon :												
eau	91,60	91,0	91,40	92,10	92,10	91,70	92,55	91,60	92,30	92,05	91,65	90,90
matière sèche (extrait à 100-105º)	8,40	9,0	8,60	7,90	7,90	8,30	7,45	8,40	7,70	7,95	8,35	9,10
matière minérale	1,325	1,35	1,30	1,23	1,275	1,25	1,25	1,20	1,20	1,35	1,35	1,25
extrait soluble dans l'alcool à 80º	5,45	5,20	4,80	5,40	5,25	4,90	5,0	4,95	4,60	5,70	5,5	4,80
» insoluble dans l'alcool à 80º (gélatine)	2,95	3,80	3,80	2,50	2,65	3,40	2,45	3,45	3,10	2,25	2,85	4,30
Composition rapportée à 100 parties de viande crue :												
eau	68,63	68,63	71,70	70,88	72,74	70,48	70,92	71,82	72,80	68,0	69,56	71,33
matière organique azotée	19,90	20,57	21,40	21,72	21,49	20,30	20,28	20,69	20,18	20,47	21,53	21,25
matière grasse	10,39	9,70	5,81	6,33	4,67	8,19	7,79	6,49	5,97	10,42	7,76	6,32
matière minérale	1,08	1,10	1,09	1,07	1,10	1,03	1,01	1,0	1,05	1,11	1,15	1,10
Répartition des principes immédiats de la viande, après deux heures de cuisson à + 115º (p. 100 de la viande crue) :												
viande cuite	58,25	59,57	57,94	56,31	55,07	56,89	55,16	56,96	54,32	58,76	57,42	55,53
graisse libre	4,223	3,009	2,034	2,885	1,660	3,143	3,61	2,785	3,018	4,498	3,733	2,891
extrait passé dans le bouillon	3,14	3,36	3,43	3,21	3,39	3,30	3,06	3,37	3,26	2,90	3,23	3,770
matière minérale	0,496	0,503	0,518	0,500	0,547	0,497	0,514	0,481	0,509	0,493	0,523	0,518
Matières minérales :												
de la viande cuite	5,93	5,94	5,98	5,80	5,66	5,33	4,97	5,48	5,40	6,58	6,26	5,84
du bouillon	5,05	5,03	5,35	5,03	5,61	4,91	5,13	5,01	5,06	5,27	5,19	5,20
totales	10,98	10,97	11,33	10,83	11,27	10,24	10,10	10,49	10,46	11,85	11,45	11,04

(1) Prélèvements du 31 janvier au 1er février 1899 à l'usine de la Société Brestoise à Brest (Finistère).

TABLEAU VIII. — RÉCAPITULATION DE LA COMPOSITION CENTÉSIMALE DES DIVERS ÉCHANTILLONS DE VIANDE

	COU				ÉPAULE				CUISSE			
	Eau	Matière azotée	Graisse	Matière minérale	Eau	Matière azotée	Graisse	Matière minérale	Eau	Matière azotée	Graisse	Matière minérale
Viande de la Nouvelle-Calédonie. (Race Durham-Hereford) :												
Bœuf de 4 ans	70,49	23,63	4,82	1,06	70,61	24,69	3,61	1,09	71,32	24,36	3,10	1,22
» 6 ans	74,32	21,14	3,30	1,24	74,93	22,23	1,64	1,20	72,57	22,95	3,31	1,17
» 7 ans	74,27	21,93	2,38	1,45	73,57	21,61	3,38	1,44	74,53	21,81	2,03	1,63
» 8 ans	75,21	22,01	1,40	1,38	73,14	21,96	3,91	0,99	75,85	21,62	1,36	1,17
Moyennes	73,57	22,18	2,96	1,28	73,06	22,62	3,14	1,18	73,57	22,68	2,45	1,30
Viande de Madagascar. (Bœuf à bosse, zébu) :												
Bœuf de 3 ans	74,06	20,53	4,40	1,01	»	»	»	»	73,63	21,19	3,96	1,22
	76,25	21,01	1,84	0,90	»	»	»	»	74,54	22,2	2,04	1,22
	76,31	20,88	1,68	1,13	»	»	»	»	»	»	«	»
Bœuf de 4 ans	»	»	»	»	70,04	19,61	9,22	1,13	»	»	«	»
	»	»	»	»	71,19	21,95	5,75	1,11	»	»	«	»
	»	»	»	»	74,61	20,95	3,35	1,09	»	»	«	»
Bœuf de 5 ans	»	»	»	»	»	»	»	»	64,42	20,01	14,45	1,12
	»	»	»	»	»	»	»	»	72,11	22,50	4,19	1,20
	»	»	»	»	»	»	»	»	72,50	22,05	5,30	1,15
Moyennes	75,54	20,81	2,64	1,01	71,95	20,84	6,10	1,11	69,68	21,18	7,98	1,16
Viande de bœuf d'Algérie (Oran) :												
Bœuf de 4 ans	71,93	22,70	4,35	1,02	73,24	23,33	2,32	1,11	72,30	22,44	4,17	1,09
» 6 ans	73,35	20,46	5,18	1,01	73,45	22,00	3,57	0,98	74,14	22,97	1,80	1,09
» 8 ans	73,34	22,32	3,25	1,09	71,60	23,61	3,74	1,05	75,24	22,19	1,52	1,05
Vache de 6 ans	73,73	21,78	3,36	1,13	73,63	22,10	3,12	1,15	73,20	21,62	4,05	1,13
Moyennes	73,08	21,82	4,04	1,06	72,98	22,76	3,19	1,07	73,72	22,30	2,89	1,09
Viande de Moulins. (Race Bourbonnaise) :												
Bœuf de 4 ans	73,25	22,04	3,57	1,14	74,29	21,50	3,01	1,20	74,03	23,16	1,56	1,25
» 6 ans	74,21	22,47	1,90	1,42	74,45	23,24	1,02	1,29	74,41	22,70	1,52	1,37
» 8 ans	73,95	21,94	2,97	1,10	73,71	23,11	2,01	1,17	73,79	22,18	2,79	1,24
Vache de 6 ans	74,34	21,96	2,50	1,20	74,22	21,59	3,00	1,19	74,53	22,02	2,14	1,31
Moyennes	73,95	22,10	2,74	1,21	74,17	22,36	2,26	1,21	74,19	22,52	2,00	1,29
Viande de Bordeaux. (Race Limousine) :												
Bœuf de 4 ans	75,75	22,01	2,99	1,15	75,57	20,77	2,54	1,12	75,67	20,81	2,41	1,11
» 8 ans	»	»	»	»	»	»	»	»	74,40	22,96	1,49	1,15
(Race Garonnaise) :												
Bœuf de 8 ans	75,03	21,49	2,38	1,10	»	»	»	»	»	»	»	»
Vache de 6 ans	75,33	21,66	1,88	1,13	75,46	21,11	2,28	1,15	74,07	22,56	2,15	1,22
(Race Limousine) :												
Vache de 6 ans	75,16	22,36	1,49	0,99	73,61	22,62	2,58	1,19	74,00	23,80	1,02	1,18
Moyennes	75,32	21,63	1,96	1,09	74,88	21,50	2,47	1,15	74,54	22,53	1,77	1,16

TABLEAU VIII (*Suite*). — Récapitulation de la composition centésimale des divers échantillons de viande

	COU				ÉPAULE				CUISSE			
	Eau	Matière azotée	Graisse	Matière minérale	Eau	Matière azotée	Graisse	Matière minérale	Eau	Matière azotée	Graisse	Matière minérale
Viande de Lyon.												
(Race Forézienne) :												
Bœuf de 6 ans	74,69	21,98	2,24	1,09	73,64	21,69	3,68	0,99	74,07	22,86	2,04	1,03
» 7 ans	73,73	22,59	2,57	1,11	73,86	22,66	2,41	1,07	74,31	22,45	2,23	1,01
» 8 ans	74,38	22,41	2,11	1,10	73,39	21,93	3,67	1,01	74,45	22,25	2,15	1,15
(Race Charollaise)												
Bœuf de 8 ans	74,67	22,57	1,67	1,09	73,58	22,34	2,94	1,14	74,97	22,64	1,23	1,16
(Race Forézienne) :												
Vache de 8 ans	72,84	21,46	4,72	0,98	71,90	21,70	5,33	1,07	73,33	23,03	2,60	1,04
(Race Comtoise) :												
Vache de 6 ans	74,19	21,42	2,81	0,98	71,94	22,87	4,05	1,14	73,99	22,83	2,31	1,17
Moyennes.	74,79	22,07	2,69	1,05	73,05	22,20	3,68	1,07	74,14	22,68	2,09	1,09
Viande de Brest.												
(Race Bretonne) :												
Bœuf de 4 ans	71,70	21,40	5,81	1,09	68,63	20,57	9,70	1,10	68,63	19,90	10,39	1,08
» 6 ans	70,48	20,30	8,19	1,03	72,74	21,49	4,67	1,10	70,88	21,72	6,33	1,07
» 8 ans	71,33	21,25	6,32	1,10	69,56	21,53	7,76	1,15	68,00	20,47	10,42	1,11
Vache de 6 ans	72,80	20,18	5,97	1,05	71,82	20,69	6,49	1,00	70,92	20,28	7,79	1,01
Moyennes.	71,58	20,78	6,57	1,07	70,69	21,07	7,16	1,08	69,61	20,59	8,73	1,07
Moyennes générales												
Viande exotique de la Nouvelle-Calédonie	73,57	22,18	2,97	1,28	73,06	22,62	3,14	1,18	73,57	22,68	2,45	1,30
» » de Madagascar	75,54	20,81	2,64	1,01	71,95	20,84	6,10	1,11	69,68	21,18	7,98	1,16
Moyennes.	74,555	21,495	2,805	1,145	72,505	21,73	4,62	1,145	71,625	21,93	5,215	1,23
Viande d'Algérie (Oran)	73,08	21,82	4,04	1,06	72,98	22,76	3,19	1,07	73,72	22,30	2,89	1,09
Viande indigène de Moulins	73,95	22,10	2,74	1,21	74,17	22,36	2,26	1,21	74,19	22,52	2,00	1,29
» » de Bordeaux	75,32	21,63	1,96	1,09	74,88	21,50	2,47	1,15	74,54	22,53	1,77	1,16
» » de Lyon	74,19	22,07	2,69	1,05	73,05	22,20	3,68	1,07	74,14	22,68	2,09	1,09
» » de Brest	71,58	20,78	6,57	1,07	70,69	21,07	7,16	1,08	69,61	20,59	8,73	1,07
Moyennes.	73,76	21,645	3,49	1,105	73,20	21,78	3,89	1,13	73,12	22,08	3,65	1,15

TABLEAU IX

Récapitulation des rendements de la viande crue en viande cuite a + 115°.

	Cou	Épaule	Cuisse	Moyennes générales	Viande crue fournissant 1 kilog de conserve d'après les rendements ci-indiqués
Viande de la Nouvelle Calédonie (Race Durham-Herefort) :					Grammes
Bœuf de 4 ans	66,76	62,58	61,37		
» de 6 ans	59,91	50,79	55,77		
» de 7 ans	54,34	52,38	53,26		
» de 8 ans	56,32	58,04	51,36		
Moyennes	**58,08**	**55,94**	**55,44**	**56,48**	**1,414**
Viande de Madagascar, bœuf à bosse (zébu) :					
Bœuf de 3 ans	57,17	»	57,43		
id.	54,64	»	55,32		
id.	55,12	»	»		
Bœuf de 4 ans	»	58,77	»		
id.	»	57,58	»		
id.	»	56,69	»		
Bœuf de 5 ans	»	»	65,81		
id.	»	»	57,66		
id.	»	»	55,03		
Moyennes	**54.64**	**57,68**	**58,45**	**57,25**	**1,397**
Viande de Marseille, race algérienne (Oran) :					
Bœuf de 4 ans	55.93	54,87	57,49		
» de 6 ans	55,04	56,18	54,40		
Vache de 6 ans	57,23	55,36	54.02		
Bœuf de 8 ans	56,12	59,25	54,43		
Moyennes	**56,09**	**56,41**	**55,09**	**55,86**	**1,432**
Viande de Moulins, race Bourbonnaise :					
Bœuf de 4 ans	56,42	56,29	55,24		
» de 6 ans	53,56	54,07	53,83		
Vache de 6 ans	56.51	53,91	52,15		
Bœuf de 8 ans	50,94	52,87	51,80		
Moyennes	**54,38**	**54,28**	**53,25**	**53,97**	**1,482**
Viande de Bordeaux, race Limousine :					
Bœuf de 4 ans	60,03	56,00	58,04		
Vache de 6 ans	58,03	55,50	56,47		
Bœuf de 8 ans	»	»	59,84		
Race Garonnaise : Bœuf de 8 ans	56,35	»	»		
» Vache de 6 ans	55,36	53,47	54,78		
Moyennes	**57,49**	**54,99**	**57,28**	**56,58**	**1,414**
Viande de Lyon-Villeurbanne, race Forézienne :					
Bœuf de 7 ans	60,31	54 31	54,15		
» de 6 ans	57,83	54,85	55.99		**1,428**
» de 8 ans	61,27	55,85	53,71		
Vache de 8 ans	62,25	58,74	60,24		
Race Charollaise : Bœuf de 8 ans	54,34	57,90	54,37		
Race Comtoise : Vache de 6 ans	52,75	55,11	58,00		
Moyennes	**58,12**	**56,12**	**56,07**	**56,77**	**1,409**
Viande de Brest, race Bretonne :					
Bœuf de 4 ans	57,94	59,57	58,25		
» de 6 ans	56,89	55.07	56,31		
» de 8 ans	55,53	57,42	58,76		
Vache de 6 ans	54,32	56,96	55,16		
Moyennes	**56.12**	**57,27**	**57,12**	**56,83**	**1,407**

Résumé et Conclusions

Le tableau récapitulatif VIII montre que la chair de bœuf de diverses origines a une teneur moyenne en matières minérales qu'on peut présenter ainsi qu'il suit :

	Cou	Epaule	Cuisse	Moyenne
Viande de la Nouvelle-Calédonie .	1,28	1,18	1,30	1,25
» de Madagascar.	1,01	1,11	1,16	1,09
» d'Algérie	1,06	1,07	1,09	1,07
» indigène	1,105	1,13	1,15	1,13

On voit que d'après les analyses précédentes, la viande de la Nouvelle-Calédonie est plus riche en matières minérales (et en extrait) que les autres viandes.

Le tableau IX (des rendements de la viande crue en viande cuite à + 115°) indique qu'il faut environ 1400 grammes de viande crue pour obtenir 1 kilogramme de conserve ; comme la teneur de la viande en matières minérales dépasse 1 %, la conserve doit en renfermer au moins 14 grammes répartis dans la viande et le bouillon.

On constate, en outre, que la richesse du bouillon ou jus rendu par 1 kilogramme de viande crue est supérieure à 1 %, et que, pour la totalité de ce liquide, la quantité de matières minérales dissoutes atteint 4 et 5 grammes; le liquide concentré à 200 grammes doit donc contenir environ 2 % de matières minérales, chiffre supérieur à celui qui est fixé par le cahier des charges pour le bouillon de la conserve faite avec 1,400 kil. de viande nette.

Je crois pouvoir en tirer cette conclusion importante, que les fabricants ne sont pas fondés à attribuer à la composition de la viande qu'ils emploient, l'insuffisance que l'on pourrait relever dans la teneur de leurs produits en matières minérales et extractives.

Les résultats consignés dans ce travail constituent des documents analytiques susceptibles de fournir une base d'appréciation qui pourrait être étendue en poursuivant l'examen d'échantillons aussi nombreux et aussi variés que possible. Il y aurait donc lieu de faire de nouveaux prélèvements au cours des prochaines campagnes de fabrication ; la stérilisation de ces échantillons serait faite à + 120°, comme l'exige le nouveau cahier des charges.

Sur la composition chimique et la valeur nutritive de différentes variétés de viande.

Par **M. A. Beythien.**

(*Zeitschrift für die Untersuchung der Nahrungs-und Genussmittel*, vol. IV, p. 1.)

Dans la maison municipale de travail de la ville de Dresde, l'alimentation des 300-400 pensionnaires se fait sur une base scientifique, en ce sens qu'on y tient rigoureusement compte de la valeur nutritive des aliments employés, en comptant qu'un travailleur a besoin, par jour, d'au moins 120 grammes de protéine, 50 grammes de graisse et 450 grammes d'hydrates de carbone. Les substances protéiques sont choisies de telle manière que le quart au moins en soit d'origine animale et que 80 % au moins en soient digestibles. Aussi la ration journalière, y compris 595 grammes de pain bis, renferme :

124,45 gr. de protéine, dont 31,7 gr. de protéine animale et 92,75 de protéine végétale (c'est-à dire dans le rapport de 1 : 3) et 85,76 gr. de protéine digestible ; 51,34 gr. de graisse ; 510,00 gr. d'hydrates de carbone.

Pour déterminer la valeur nutritive des différents aliments, on se basait principalement sur les analyses détaillées dans l'ouvrage de König (*Chemie der menschlichen Nahrungs-und Genussmittel ?*) Mais, à l'heure actuelle, ces analyses ne sont plus suffisantes pour tous les cas qui peuvent se présenter, et même il n'existe aucune donnée analytique pour les différentes variétés de viande qu'on emploie.

C'est pourquoi le directeur de la maison de travail en question m'avait engagé de soumettre à l'analyse toutes les variétés de viande qu'on y emploie, et voici les résultats obtenus.

Désignation de la viande	Nature des morceaux	Nombre d'observations	Couenne %	Chair musculaire %	Tissu adipeux %	Os %
I. Viande de bœuf	1. Cuisse	3	—	64,26	19,59	16,15
	2. Côte	5	—	43,03	46,67	10,30
	3. Abdomen	10	—	44,51	51,99	3,50
II. Viande de porc fraiche. .	1. Cuisse postérieure	3	8,08	48,72	33,85	9,35
	2. Eclanche	3	7,57	53,22	27,56	11,65
	3. Collet, cou	3	3,74	43,54	43,13	9,59
	4. Carré.	3	5,16	36,54	51,79	6.51
	5. Abdomen	3	8,54	34,53	54,39	2,54
III. Viande de porc . . .	1. Jambon	3	3,75	55,38	35,63	5,24
	2 Eclanche	3	4,99	52,81	35,76	6,44
	3. Collet, cou, carré	3	—	68,00	18,93	13,07
	4. Abdomen	3	5,30	34,42	57,51	2,77
IV. Viande de mouton . .	1. Gigot	3	—	54,16	30,45	15,39
	2. Eclanche	3	—	56,61	25,38	18,01
	3. Collet, cou, carré	3	—	43,87	45,17	10,96
	4. Abdomen	3	—	46,71	43,49	9,80

Désignation du poisson	Fibre de poisson et peau %	Œufs %	Laitance %	Déchets %
V. Hareng salé (20 grands et 10 petits ; poids : environ 4,3 kil.	57,91	18,37	4,88	18,84
VI. Cabillaud entier (poids : environ 8 kilogrammes)	70,62	—	—	29,38

Toutes les semaines, on apportait au laboratoire 1 kilogramme de viande, et là on la séparait, autant que possible, en chair musculaire et en tissu graisseux. Ces deux constituants ont été soigneusement réduits en petits fragments, au moyen d'un hachoir et analysés séparément.

Pour obtenir des valeurs moyennes, on avait prélevé à chaque variété de viande 3-5 échantillons, dont chacun provenait d'un individu différent. Les résultats ainsi obtenus sont réunis dans le tableau suivant.

Nature des morceaux	Chair musculaire				Tissu adipeux			
	Eau %	Matière azotée %	Graisse %	Cendres %	Eau %	Matière azotée %	Graisse %	Cendres %
				I. — Viande de bœuf				
1. Cuisse. . . .	71,06	28,48	5,40	1,06	—	—	—	—
	72,49	21,84	4,53	1,14	9,77	3,85	86,20	0,18
	72.34	21,38	5.20	1,08	17,42	5,63	76,72	0,23
2. Côte	75,77	20,82	2.38	1,03	12,03	4,56	82,41	0,20
	74,69	19,98	4,21	1,07	9,77	2,26	87,82	0,15
	74,65	20,41	3,84	1,10	20,21	3,02	76,43	0,29
	73,37	19,49	6,10	1,04	12,50	2,28	85,06	0,16
	71.43	20,80	6,64	1,13	14,16	4,21	81,36	0,27
3. Abdomen . .	72,91	17,03	9.09	0,97	17,93	3,04	78,82	0,21
	68,24	20,12	10,61	1'03	20.92	6,94	71,92	0,22
	72,24	18 43	8,39	0,94	22,72	6,21	70,90	0,17
	68,32	20,55	10,06	1,07	13,34	3,70	82,77	0,19
				II. — Viande de porc fraîche				
1 et 2 Cuisse postérieure . . .	75,49	20,32	3,02	1,17	10,29	2,66	86,92	0,10
	74,87	20,34	3,66	1,13	19,00	7,51	73.19	0,30
	74,03	22,20	2.50	1,27	13,28	3,05	83,52	0.15
	72,81	21.65	4,34	1,20	8,65	1,88	89.36	0,11
3. Cou (collet) . .	71,91	23,22	3,79	1,08	5,20	3,73	90.94	0,13
	70,21	23,33	6,35	1,11	5,08	1,82	93.01	0,09
	69,55	19,92	9,48	1,05	5,56	2,02	92,28	0,14
4. Dos	57.69	15,06	26,34	0.91	4,85	1,84	93,18	0,13
	66,07	20,18	12,68	1,07	6,66	2,72	90,52	0,10
	71,04	24.00	4,09	0,87	3,62	0,94	95,37	0,07
5. Abdomen . .	69,90	24,03	4.72	1,35	13,86	4,82	81,06	0,26
	72,39	21,42	5,12	1,07	12,27	4,00	83,52	0,21
	74,01	21,12	3,83	1,04	13,41	3,14	83,31	0,14
	68,15	21,63	9,13	1,09	7,70	1,94	90,19	0,17
				III. — Viande de porc fumée				
1 et 2. Cuisse . .	66.12	21,26	5,13	7,49	10,39	2,71	85,43	1.47
	64,79	21.41	6,42	7,38	2,83	1,96	94,34	0.87
	65,22	21.86	6,66	6,26	4,46	2,22	92,66	0,66
3a Cou	63,13	21,48	8,26	7,13	7.74	2,58	88,73	0.95
	63,63	22,37	11,86	2,14	9,82	4,39	85,05	0,74
	66.99	21,35	9,01	2,65	2,51	1,99	95.04	0.46
3b Dos	55,41	22,64	13,48	8.47	8.19	3,23	86.66	0,92
	60,39	24,24	7,89	7,48	15,22	5,06	77,08	2.64
	64,51	25,70	5,34	4,45	5,25	3,52	90.74	0,49
4. Abdomen . . .	59,28	24,96	8,03	7,73	7,92	2,55	88.99	0,54
	60,02	23,46	8,97	7,55	7,55	2,99	88,38	1,08
	61,10	20,18	9,03	9,69	10,29	2,96	85,40	1,35
	53,41	25,64	8,67	12,28	8,30	4,40	85,14	2,16
				IV. — Viande de mouton				
1 et 2. Gigot et éclanche . . .	73,05	18,23	7,68	1,04	8.87	2,80	88,13	0,20
	74 67	18,69	5,53	1,11	16,07	4,14	79,53	0,26
	74,05	18.77	6,10	1,08	12,95	4,05	82,67	0,33
	74.31	19,33	5,26	1,10	6,70	1,43	91,67	0,15
3 et 4. Cou, collet, dos, abdomen	71,14	20,74	7,13	0,99	5,44	3,91	90,49	0,16
	69,88	21,81	7,42	0,89	4,08	2,88	92,89	0,15
	73,81	21,23	3,91	1,05	11,94	3,03	84,77	0,26
	75,37	19,95	3,59	1,09	11,38	2,92	85,51	0,19
	73,30	18,99	6,70	1,01	8,52	1,88	89,41	0,19

Le tableau suivant indique les valeurs moyennes de ces analyses qui, vu l'impossibilité de séparer complètement, au point de vue chimique, la chair musculaire du tissu adipeux, diffèrent parfois de plusieurs unités pour cent.

Nature des morceaux	Chair musculaire				Tissu adipeux			
	Eau %	Matière azotée %	Graisse %	Cendres %	Eau %	Matière azotée %	Graisse %	Cendres %
I. — *Viande de bœuf*								
1. Cuisse	71,96	21,91	5,04	1,09	13,59	4,74	81,46	0,21
2. Côte	73,98	20,30	4,64	1,08	13,89	3,27	82,63	0,21
3. Abdomen	70,43	19,03	9,54	1,00	18,73	4,97	76,10	0,20
II. — *Viande de porc fraîche*								
1 et 2. Cuisse et éclanche	74,30	21,13	3,38	1,19	12,80	3,78	83,25	0,17
3. Cou, collet	70,56	21,82	6,54	1,08	5,28	2,52	92,08	0,12
4. Carré	64,93	19,75	14,37	0,95	5,04	1,84	93,02	0,10
5. Abdomen	71,11	22,05	5,70	1,14	11,81	3,47	84,52	0,20
III. — *Viande de porc fumée*								
1 et 2. Cuisse et éclanche	65,38	21,51	6,07	7,04	5,89	2,30	90,81	1,00
3a. Cou, collet	64,58	21,73	9,71	3,98	6,69	2,99	89,60	0,72
3b. Dos	60,10	24,20	8,90	6,80	9,55	3,94	84,83	1,68
4. Abdomen	58,45	23,56	8,68	9,31	8,52	3,22	86,98	1,28
IV. — *Viande de mouton*								
1 et 2. Gigot et éclanche	74,02	18,76	6,14	1,08	11,16	3,11	85,50	0,23
3 et 4. Cou, callet, dos, abdomen	72,70	20,54	5,75	1,01	8,27	2,92	88,62	0,19

En se basant sur cette composition chimique de la chair musculaire pure et du tissu adipeux, connaissant, d'autre part, les proportions relatives de chair musculaire et de tissu adipeux des différentes variétés de viande (tableau I), on peut calculer de la manière suivante (en négligeant, il est vrai, la faible teneur en matières nutritives des os et de la couenne) le nombre d'unités nutritives contenues dans 1 kilogramme de viande.

Supposons qu'une variété de viande (tableau I) renferme a % de chair musculaire et b % de tissu adipeux. La composition de la chair musculaire est (d'après le tableau II) de : x % matière azotée et y % graisse ; celle du tissu adipeux : x' % matière azotée et y' % de graisse. Alors les $10\,a$ grammes de chair musculaire contenus dans 1 kilogramme de viande renferment

$$\frac{10\,ax}{100} \text{ grammes matière azotée et } \frac{10\,ay}{100} \text{ grammes graisse,}$$

tandis que les $10\,b$ grammes de tissu adipeux contenus dans la même quantité de viande renferment :

$$\frac{10\,bx'}{100} \text{ grammes matière azotée et } \frac{10\,by'}{100} \text{ grammes graisse.}$$

Dès lors, 1 kilogramme de viande renferme :

$$\frac{10\,ax}{100} + \frac{10\,bx'}{100} = \frac{ax + bx'}{10} \text{ grammes matière azotée}$$

et

$$\frac{10\,ay}{100} + \frac{10\,by'}{100} = \frac{ay + by'}{10} \text{ grammes graisse.}$$

En supposant que 1 gramme d'albumine correspond à 5 unités nutritives et que 1 gramme de graisse représente 3 unités nutritives, le nombre d'unités nutritives contenues dans 1 kilogramme de viande sera :

$$5\,\frac{ax + bx'}{10} + 3\,\frac{ay + by'}{10}.$$

Ces calculs ont permis de dresser le tableau suivant :

Viande de	Nature des morceaux	1 kilo de viande renferme			1 kilo de viande coûte pfennigs (1)	Pour 1 marck on obtient Unités nutritives
		Matière azotée Grammes	Graisse Grammes	Unités nutritives		
I. Bœuf	1. Cuisse	150,08	191,98	1326,2	130	1020,3
	2. Côtes	102,61	395,60	1699,9	100	1699,9
	3. Abdomen	110,54	438,10	1867,0	100	1867,0
II. Porc fraiche	1. Jambon	115,75	298,27	1463,6	140	1046,8
	2. Eclanche	122,87	247,43	1356,6	130	1043,6
	3. Cou, collet	105,86	425,6	1806,1	130	1389,3
	4. Carré	81,72	534,30	2011,5	140	1436,8
	5. Abdomen	95,01	479,38	1913,2	120	1594,4
III Porc fumée	1. Jambon	127,30	357,10	1707,8	180	948,8
	2. Eclanche	121,80	356,80	1679,4	150	1119,6
	3ª Cou collet	153,40	235,60	1373,4	150	915,9
	3ᵇ Carré	172,02	221,10	1523,4	150	1015,6
	4. Abdomen	99,60	530,10	2088,3	140	1491,7
IV. Mouton	1. Gigot	111,10	293,60	1436,3	140	1026,7
	2. Eclanche	114,10	251,80	1325,9	130	1019,9
	3. Cou, collet, carré	103,30	426,40	1795,7	140	1282,7
	4. Abdomen	115,50	414,20	1820,1	120	1516,8
V. Hareng salé (2)	»	175,20	134,80	1280,4	34	3765,9
VI. Poisson de mer frais (3)	Cabillaud	114,60	2,33	580,4	29	2000,0

Le tableau suivant indique le prix de la graisse contenue dans 1 kilogramme de viande, et le prix de 100 grammes de matière azotée.

Viande de	Nature des morceaux	1 kilo de viande renferme		1 kilo de viande coûte pfennigs	Valeur (4) de la graisse contenu dans 1 kilo de viande pfennigs	100 gr. de matière azotée coûtent pfennigs
		Matière azotée Grammes	Graisse Grammes			
I. Bœuf	1. Cuisse	150,08	191,98	130	18,85	74,0
	2. Côte	102,61	395,60	100	38,30	60,1
	3. Abdomen	110,54	438,10	100	46,00	48,8
II. Porc fraiche	1. Jambon	115,75	298,27	140	43,00	83,8
	2. Eclanche	122,87	247,43	130	35,70	76,2
	3. Cou, collet	105,86	425,60	130	55,50	70,3
	4 Carré	81,72	534,30	140	69,00	86,9
	5. Abdomen	95,01	479,38	120	68,00	54,7
III. Porc fumée	1. Jambon	127,30	357,10	180	53,00	99,1
	2. Eclanche	121,80	356,80	150	53,00	79,6
	3ª Cou, collet	153,40	235 60	150	35,50	74,6
	3ᵇ Carré	172,02	221,10	150	31,28	69,0
	4. Abdomen	99,60	530,10	140	82,30	57,6
IV. Mouton	1. Gigot	111,10	293,60	140	27,50	101,3
	2. Eclanche	114,10	251,80	130	23,50	93,4
	3. Cou	103,30	426,40	140	38,50	98,3
	4. Abdomen	115,50	414,20	120	37,40	71,5

(1) Prix de l'année 1898.

(2) Composition moyenne du hareng salé :

Chair + peau	18,90 °/₀ protéine et	16,89 °/₀ graisse
Œufs	30,79 »	15,66 »
Laitance	18,90 »	16,89 »

(3) Composition du Cabillaud :

Chair + peau . . . . . 16,23 °/₀ protéine et 0,33 °/₀ graisse

(4) En admettant que 1 kilo de

Suif de bœuf	coûte	80 pfennigs
Panne	»	120 »
Lard	»	135 »
Suif de mouton	»	80 »

Quand doit-on considérer un produit de boucherie comme corrompu ?

Par **M. C. Mai.**

(*Zeitschrift für Untersuchung der Nahrings-und Genussmittel,* vol. IV, p. 18.)

Il est certain qu'aucun des produits alimentaires importants — surtout pendant les saisons chaudes et dans des conditions de conservation défectueuses — ne se corrompt aussi facilement que la viande et les différents produits de boucherie. Aussi le chimiste est-il souvent obligé de se prononcer sur l'état de décomposition plus ou moins profonde d'un produit de boucherie, et cela en s'appuyant sur l'examen chimique.

On ne peut nier que la position du chimiste se trouvant dans ce cas n'est ni bien facile, ni très agréable, car les méthodes dont il dispose, pour ce genre de recherches, sont plus qu'insuffisantes.

Cet état de choses m'avait décidé à résoudre la question : quand doit-on considérer un produit de boucherie comme corrompu ?

Dans ce but, j'avais soumis à l'examen les produits animaux les plus divers, tels que viande de bœuf, viande de cheval, foies et intestins de bœufs et de chevaux, sang, poumons, foies et intestins de cochons, ainsi que les différentes variétés de saucissons frais. Ces produits ont été ensuite abandonnés à la décomposition spontanée, et il a été essayé de déterminer, dans les différentes phases de la décomposition, certains individus chimiques caractérisant chacune de ces phases. Parmi ces corps, il y a lieu de considérer surtout l'ammoniaque, les amines, les acides hydroxylés, l'hydrogène sulfuré, les ptomaïnes, l'indol, le scatol, etc.

Il a été constaté tout d'abord que c'est précisément la phase de la décomposition première, c'est-à-dire la phase qui intéresse le plus le chimiste, qui ne montre aucun signe chimique caractéristique. Ce n'est que dans la suite que des caractères chimiques se manifestent, mais alors les recherches chimiques n'ont plus aucune valeur, parce que l'aspect extérieur, l'odeur, etc., indiquent suffisamment la décomposition du produit de boucherie.

L'indol et le scatol ne se trouvent jamais, à l'encontre de ce qu'on croit généralement, parmi les corps qui caractérisent le commencement de la décomposition. Ces corps n'ont pu être identifiés avec certitude que dans les cas de décomposition très avancée, cas où les recherches chimiques deviennent superflues De même, la recherche de ptomaïnes n'est pas à même de fournir une indication du commencement de la décomposition, parce que ces produits aussi ne se manifestent que lorsque la décomposition est assez avancée, sans parler de la difficulté que présente leur recherche, qui, du reste, n'est possible qu'avec de grandes quantités de matières.

La quantité d'ammoniaque, non plus, ne peut être considérée, à elle seule, comme une mesure de la décomposition, parce que cette quantité oscille assez fortement d'un cas à un autre. Il est vrai que l'ammoniaque augmente dans les premières phases de la décomposition, mais elle diminue rapidement, pour augmenter de nouveau Mais le rapport ammoniaque : azote total donne de meilleures indications. C'est ainsi que le foie de bœuf frais contient 3,1 $^0/_0$ d'azote total et 0,32 $^0/_0$ d'ammoniaque ; déjà au bout de 4 jours, cette dernière s'élève à 0,42 $^0/_0$. Dans les intestins de cochon frais, la teneur en azote est de 2,2 $^0/_0$, celle de l'ammoniaque est de 0,22 $^0/_0$, s'élevant à 0,35 $^0/_0$, déjà après 3 jours.

Nous voyons donc que la quantité d'ammoniaque, qui représente, dans les produits frais, environ 10 $^0/_0$ de l'azote total, éprouve une augmentation sensible, déjà après 3-4 jours.

La manière dont se comportent les enveloppes des organes de digestion, des intestins, etc., est très remarquable.

Déjà au commencement de la décomposition, ces enveloppes répandaient manifestement l'odeur d'hydrogène sulfuré. Les amines également prennent naissance dans la première phase de la décomposition, mais en quantités si faibles qu'on ne peut les reconnaître qu'à l'odeur qu'elles communiquent aux distillations. A mesure que la décomposition progresse, ces quantités augmentent et les amines peuvent être identifiées par voie chimique. Ici aussi, les intestins se comportent d'une autre manière que la chair musculaire : on peut y constater la présence de quantités assez notables de triméthylamine, déjà au bout de 16 jours, pendant que le foie, par exemple, n'en renferme, dans le même laps de temps, que des traces à peine perceptibles.

La présence de quantités quelque peu notables d'amines, ainsi que d'acides gras volatils, d'acides amidés, de glycocolle, de leucine et de tyrosine est l'indice d'une décomposition très avancée, mais ici aussi les intestins renferment ces différents produits beaucoup plus tôt que les muscles.

Nous pouvons donc admettre que la décomposition de produits de boucherie traverse quatre phases, reconnaissables par la présence de certains corps définis.

Dans la première phase, il n'existe aucun corps pouvant être identifié par les moyens chimiques ; mais le rapport ammoniaque : azote total commence rapidement à se modifier sensiblement (3-4 jours).

La seconde phase commence avec l'apparition de quantités appréciables d'amines de la série aliphatique, de triméthylamine notamment. Les acides amidés se laissent identifier avec facilité.

Dans la troisième phase, qui se laisse déjà reconnaître par l'aspect intérieur et l'odeur dégagée, les acides amidés disparaissent de nouveau et font place aux acides gras, et parfois à l'indol et au scatol. Les amines se sont accumulées en si forte quantité qu'on peut les isoler avec facilité. Enfin, on peut reconnaître la présence de ptomaïnes, telle que la putrescine, par exemple.

Dans la quatrième phase, les corps en question disparaissent peu à peu, en donnant naissance à des combinaisons de plus en plus simples, pour aboutir finalement à l'ammoniaque.

Il est clair que les deux premières phases seulement ont de l'importance, au point de vue du chimiste. Dans le cas où la teneur en ammoniaque d'un produit de boucherie dépasse la normale (qu'il reste encore à préciser), où la triméthylamine se trouve à l'état de quantité appréciable, on doit considérer le produit comme corrompu au point de vue chimique. Lorsqu'il s'agit d'intestins, servant d'enveloppes aux saucissons, la production rapide d'hydrogène sulfuré, ainsi que la présence de quantités quelque peu notables d'amines et d'acides gras, d'indol et de scatol sont caractéristiques. De sorte qu'en soumettant des saucissons à l'examen, il faut porter toute son attention sur l'enveloppe et les couches immédiatement en contact avec celle-ci, parce que ce sont ces parties, là qui subissent, les premières la décomposition.

Sur la manière de traiter et de conserver la viande crue.

Par **M. R. Emmerich.**

(*Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs-und Genussmittel*, vol. IV, p. 17.)

C'est avec raison que le Prof. Franz Hofmann avait dit, en 1892, que la viande est généralement traitée et jetée, comme s'il s'agissait de pierres à paver.

Il suffit de jeter un coup d'œil dans les abattoirs, pour voir que l'abatage est effectué avec un manque absolu de propreté et qu'on détermine tout à fait inutilement des infections superficielles et profondes, qui exercent une influence très défavorable sur la conservation de la viande et qu'on pourrait très facilement éviter.

C'est ainsi, par exemple, que le boucher enfonce bien profondément dans la chair son couteau, qui lui avait servi auparavant à couper la peau ; il est vrai de dire qu'il l'essuie à cette même peau, si riche en germes de toute nature. Cette opération a pour conséquence l'introduction, dans la plaie saignante, d'une foule de bacilles sporigènes, ce qui détermine des infections profondes très dangereuses. Très souvent, on coupe les intestins, de sorte que les matières fécales, se répandant librement dans la cavité abdominale, constituent également une cause d'infections multiples. Il en est de même en ce qui concerne le lavage de la cavité thoracique et de la cavité abdominale, car, le plus souvent, on se sert de loques imprégnées de sang pourri et ayant déjà été employées des centaines et des milliers de fois. Il faudrait également éviter, pour le lavage de la viande, l'emploi de l'eau, parce que toutes les eaux renferment des germes du bacillus liquefaciens. Or, c'est un des plus dangereux agents pour la conservation de la viande; au bout de peu de temps, en été surtout, il lui communique une coloration verte et provoque rapidement une décomposition putride.

La première condition, pour conserver avec succès la viande et les produits de boucherie, est d'opérer l'abatage aseptique.

La conservation de la viande crue ne peut être obtenue qu'à condition qu'on évite, par l'abatage aseptique, le contact de la surface de la viande avec l'eau, provenant de la condensation de la vapeur d'eau dont est chargé l'air atmosphérique, ce contact provoquant la dissémination de colonies de bactéries ou de champignons.

L'emploi de matières antiseptiques n'a aucune valeur, vu le procédé d'abatage habituel. La viande ne peut être conservée, de cette manière, parce que le produit antiseptique employé, solide ou liquide, ne saurait atteindre les germes qui ont pénétré dans les nombreux plis et cavité de la viande, et notamment les bactéries et les moisissures introduites dans les couches profondes par des coups de couteau, etc. Une viande de cette nature entre rapidement en putréfaction, malgré l'emploi de fortes quantités d'acide borique, d'acide formique ou d'autres produits antiputrides.

La méthode d'abatage aseptique imaginée par l'auteur et le Dr Deichstätter permet de réaliser la conservation parfaite de la viande crue. La méthode est basée sur l'abatage aseptique et l'aspersion des tranches et de la surface au moyen d'acide acétique glacial, et l'emballage de l'animal abattu entier ou des morceaux de viande coupés dans de la sciure de bois stérilisée.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 8 juillet. — M. Berthelot présente à l'Académie son ouvrage « Sur les carbures d'hydrogène.

— M. le Président remercie au nom de l'Académie M. Berthelot.

— Sur de nouveaux dérivés du benzylcamphre et du benzylidènecamphre. Note de MM. Haller et Minguin.

L'acide non saturé :

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CH = CHC^6H^5\\ COOH\end{matrix}\right.$$

qui prend naissance quand on traite le benzylidènecamphre à chaud par de l'acide bromhydrique, ou le benzylcamphre bromé par de :

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CH - CHBr.\ C^6H^5\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$$

la potasse ou de l'ammoniaque alcoolique, fixe une molécule d'acide bromhydrique pour fournir l'acide bromé :

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CH^2.\ CHBrC^6H^5\\ COOH\end{matrix}\right.$$

Cet acide bromé, chauffé avec de l'acide bromhydrique en solution acétique, donne naissance à l'acide :

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CH^2.\ CHOC^6H^5\\ COOH\end{matrix}\right.$$

En faisant agir une molécule de brome sur du benzylcamphre droit on obtient deux benzylcamphres stéréoisomères, différents du benzylcamphre bromé en ce que, traités par la potasse alcoolique, ils régénèrent tous deux le benzylidènecamphre avec ses propriétés primitives. En insistant davantage sur le benzylcamphre on obtient transitoirement des dérivés dibromés qui, par action de la potasse alcoolique, fournissent deux benzyldènecamphres ortho et parabromés dans le noyau benzénique. Le dérivé parabromé soumis à l'action de l'acide bromhydrique à 100° donne naissance à un acide bromophényloxyhomocampholique et se comporte, par conséquent, vis-à-vis des hydracides, comme le benzyldènecamphre lui-même.

— La pression osmotique et son rôle de défense contre le froid dans la cellule vivante. Note de M. d'Arsonval.

L'auteur ayant remarqué que certains microbes tels que la levure de bière, le bacille pyocyanique et autres ne perdent pas leur vitalité même après un séjour de plusieurs semaines dans l'air liquide, admet que cette résistance au froid est due à la forte pression osmotique intra-cellulaire, qui s'opposerait à la congélation de l'eau (?)

— M. Ernest Auger soumet au jugement de l'Académie un mémoire sur « Un nouvel appareil d'aviation ».

— Nébuleuses nouvelles découvertes à l'observatoire de Paris (Equatorial de la tour de l'ouest). Note de M. G. Bigourdan.

— Observations de la comète Hall 1901 (*a*) faites à l'observatoire de Rio-de-Janeiro (équatorial de 0,14 m.). Note de M. Morize.

— Observations du soleil faites à l'observatoire de Lyon (équatorial Brunner de 0,16 m.) pendant le premier trimestre 1901. Note de M. Guillaume.

— Sur les réseaux conjugués de courbes orthogonales et isothermes. Note de M. Demartres.

— Sur les phosphates manganiques. Note de M. V. Auger.

La solution violette que fournit le produit de fusion de l'azotate de manganèse et de l'acide phosphorique chauffés à 210° traitée sur un demi volume d'alcool à 95° et laissée au bain-marie à 60°-70 C. environ laisse déposer un précipité cristallin de couleur chamois, formé de lamelles losangiques. Ce sel, soumis à l'analyse, donne des nombres qui correspondent à ceux d'un pyrophosphate. Du reste, il comporte comme un sel de cette espèce.

Le métaphosphate a été obtenu par l'action de l'anhydride phosphorique (200 grammes) sur du bioxyde de manganèse (100 grammes) ; le mélange étant chauffé jusqu'à durcissement. Par lévigation on obtient le produit pur.

— Action des chlorures d'acides sur le méthanal. Note de M. Louis Henri.

M. Henri rappelle au sujet de la note de M. Descudé sur l'*action* des chlorures d'acides sur les aldéhydes en présence du chlorure de zinc qu'il a publié un certain nombre de recherches relatives à l'action du pentachlorure et du pentabromure de phosphore sur le méthanal polymérisé qui est transformé en CH^2Cl^2 et CH^2Br^2. Il a aussi étudié l'action du chlorure et du bromure d'acétyle sur le même corps, il a obtenu ainsi les chloro et bromo-acétates de méthylène. Il a enfin essayé d'autres chlorures acides, notamment le chlorure de benzoyle qui a donné un corps cristallisé qui est, à n'en pas douter, le chlorobenzoate de méthylène.

— Action des alcaloïdes végétaux sur quelques réactifs indicateurs. Note de M. Astruc.

Les alcaloïdes végétaux agissent sur les réactifs indicateurs d'une façon différente, non seulement suivant le groupe auquel ils appartiennent, mais encore suivant le pouvoir dissociant du liquide dans lequel ils sont dissous. Et, comme il existe un parallélisme parfait entre les données thermochimiques et les données alcalimétriques ou acidimétriques, il est permis de prévoir combien seront fécondes en résultats les déterminations calorimétriques effectuées dans divers milieux.

— Sur le dinaphtoxanthène. Note de M. R. Fosse.

— Par l'action à chaud du brome sur le dinaphtoxanthène dissous dans le bromoforme on obtient

un dérivé bromé qui fond à 218°-220° au bloc Maquenne. Ce corps présente une réaction remarquable. Au contact de l'alcool il donne de l'aldéhyde, de l'acide bromhydrique et du dinaphtoxanthène.

Traité par l'ammoniaque en solution alcoolique ou aqueuse le bromodinaphtoxanthène produit une amine, la bi-dinaphtoxanthène amine fusible vers 230° en se décomposant. Sous l'influence de l'acide bromhydrique chaud, cette amine se décompose en bromure d'ammonium et bromo-dinaphtoxanthène, l'acide chlorhydrique agit de même.

Le chlore donne avec le dinaphoxanthène le chlorodinaphtoxanthène fusible vers 150° et se combine aux chlorures et bromure de mercure ainsi qu'au chlorure de platine.

— Etude du produit de nitration de l'éther acétylacétique Note de MM. Bouveault et Bongert.

Le produit de nitration de l'éther acétylacétique n'est pas identique avec le dérivé obtenu par M. Scholl en faisant réagir le nitrate d'argent sur le bromacétate d'éthyle. Les dérivés préparés avec ces deux corps ne sont pas les mêmes. La diéthylamine a donné à M. Scholl une tétréthyldiamide ; le composé obtenu avec le corps de MM. Bouveault et Bongert n'est pas le même et fond à 112°. Il donne lorsqu'on le dédouble par l'acide chlorhydrique, un acide $C^7H^{11}Az^3O^3$ fusible à 143° qui cristallise en cristaux rubis.

Avec la diméthylamine, le nitroacétylacétate d'éthyle donne naissance à un corps qui se dédouble avec l'acide chlorhydrique avec production d'un acide $C^5H^7Az^3O^3$ qui cristallise, et il y a en même temps formation de diméthyluréthane. La pipéridine fournit dans les mêmes conditions de la pipéryluréthane ; liquide bouillant à 103° sous 20 millimètres et un acide répondant à la formule $C^8H^{11}Az^3O^3$.

— Sur une méthode de synthèse d'aldéhydes acétyléniques. Note de MM. Moureu et Delangle.

Si l'on fait réagir à une température voisine de 0° le formiate d'éthyle refroidi sur un carbure acétylénique sodé également refroidi, on obtient un aldéhyde. Ainsi l'œnanthylidène fournit l'aldéhyde amylpropiolique, composé liquide incolore distillant à 89° sous 26 millimètres et à 185°-187° sous la pression normale ; sa densité est égale à 0,89 à 0°. Le phénylacétylène donne l'aldéhyde phénylpropiolique bouillant à 127°-128° sous 28 millimètres et ayant une densité égale à 1 0791 à 0°.

Ces aldéhydes, sous l'influence des alcalis, se dédoublent en carbure acétylénique et formiate alcalin.

— Essai d'immunisation des végétaux contre les maladies cryptogamiques. Note de M. J. Beauverie.

— Sur le rôle des leucocytes dans l'élimination. Note de M. H. Stassano.

— Les glucoprotéines comme nouveaux milieux de culture chimiquement définis pour l'étude des microbes. Note de M. Charles Lepierre.

Presque tous les microbes, pathogènes ou non, poussent parfaitement dans les liquides où l'azote est exclusivement fourni par la glucoprotéine α.

— La structure et le fonctionnement du système nerveux d'un anencéphale. Note de MM. Vaschide et Vurpas.

— Conductibilité acoustique et audition. Note de M. Pierre Bonnier.

— Sur la source de Vesse, près de Vichy. Note de M. Parmentier.

La source de Vesse est intermittente. Elle jaillit trois fois dans un espace de temps compris entre 25 et 27 heures, elle forme alors une gerbe de 7 à 8 mètres de hauteur, son débit est de 18 à 20 000 litres par éruption. Sa composition est la suivante :

Résidu minéral	5,354	Protoxyde de fer	0,002
Acide carbonique libre	1,046	Chaux	0,135
» » combiné	3,691	Magnésie	0,048
Acide chlorhydrique	6,352	Potasse	0,117
» sulfurique	0,147	Soude	2,778
» arsénique	0,0015	Lithine	0,008
» phosphorique	0,003	Alumine	traces
Silice	0,0775	Matières organiques	néant

La température de cette eau est de 31° C.

Séance du 15 juillet. — Détermination de trois paramètres optiques principaux d'un cristal, en grandeur et en direction, par le réfractomètre. Note de M. O. Cornu.

— Sur la morphologie et la systématique des Flagellés à membrane ondulante (genres Trypaussoma Gruby et Trichomonan Donné) Note de MM. Laseron et Mesnil.

— Peut-on empoisonner par la peau et les muqueuses extérieures dans les milieux que la présence de l'hydrogène sulfuré rend délétères. Note de MM. Chauveau et Tissot.

D'après cette note, un animal peut vivre daus une atmosphère chargée d'hydrogène sulfuré sans être intoxiqué pourvu que les voies respiratoires ne soient pas en communication avec ce gaz et que l'animal puisse respirer de l'air ordinaire.

— Sur les sucres du sang. Note de MM. Lépine et Boulud.

Le sang contiendrait plusieurs sucres déviant à gauche ainsi que des pentoses et de l'acide glycuronique.

— Sur un nouveau joint à angle variable. Note de M. Kœnigs.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la *Correspondance*, tome I de « Travaux mathématiques de Francesco Brioschi », publiés par les soins du comité en l'honneur de Brioschi.

— Sur l'extension de la méthode d'intégration de Riemann. Note de M. Coulon.

— Sur la solution des équations de l'élasticité dans le cas où les valeurs des inconnues à la frontière sont données. Note de MM. Eugène et François Cosserat.

— Sur le mouvement du pendule en milieu résistant. Note de M. L. Decombe.

— Sur les changements de phase qui se produisent sous des incidences voisines de la réflexion totale, mais inférieure à l'incidence limite. Note de M. Macé de Lépinay.

— Mesures de longueurs d'onde dans le spectre solaire ; comparaison avec l'échelle de Rowland. Note de MM. Perot et Fabry.

— Sur la direction d'aimantation dans des couches d'argile transformée en brique par des coulées de lave. Note de MM. Brunhes et David.

— Etude thermique des hydrates de potasse solides. Note de M. de Forcrand.

Outre les deux composés KOH et KOH + 2 H^2O, il existe deux hydrates intermédiaires, KOH + 0,5 H^2O et KOH + H^2O. Il semble d'ailleurs qu'il n'y en a pas d'autres, car les points correspondants à KOH + 0,25 H^2O et KOH + 1,5 H^2O se trouvent sensiblement sur les droites qui joignent les points voisins.

La chaleur de fixation de 0,5 H^2O liq. sur KOH sol est de + 6,30 cal. soit + 12,60 cal. par molécule. La fixation d'une seconde demi-molécule d'eau pour passer à KOH, H^2O ne dégage plus que + 3,15 cal. soit + 6,30 cal. par molécule. Enfin la fixation d'une molécule entière sur KOH, H^2O, pour donner KOH + 2 H^2O dégage seulement + 3,04 cal.

— Sur quelques dérivés éthérés phényliques iodés. Note de M. Brenans.

Dans cette note, l'auteur donne la description d'un certain nombre d'éthers phényliques iodés.

— Action des bases pyridiques sur les benzoquinones tétrahalogènes. Note de M. Henri Imbert.

L'action de la pyridine sur le chloranile donne naissance à un corps rouge qui semble être une pyndylmonoxyde-chloroquinone qui est peu soluble dans l'eau froide. La picoline α ne réagit pas sur le chloranyle. La picoline β donne naissance à un corps analogue à celui fournit par la pyridine. La quinoléine ne réagit pas sur le chloranile. La pyridine et le bromanile réagissent en produisant un corps rouge peu soluble dans l'eau froide et rappelant celui obtenu avec le chloranile.

— Nouveaux dédoublements du C-butyrylacétylacétate de méthyle. Note de M. Bongert.

Le C-butyrylacétylacétate de méthyle traité par une solution étendue d'acétate d'hydrazine fournit le propylméthylpyrazol carbonate de méthyle. L'hydrate d'hydrazine en solution aqueuse à 50 % agit autrement sur le C-butyrylacétylacétate de méthyle. Il donne de l'acétylhydrazide et de la propylpyrazolone.

Si on ajoute de l'iodure de méthyle au C-butyrylacétate de méthyle mélangé et du méthylate de sodium, on obtient non du méthylbutyrylacétylacétate de méthyle, mais un mélange d'acétate de méthyle et de méthylbutyrylacétate de méthyle $C^8H^{14}O^3$ qui, avec l'hydrazine donne la phénylpropylméthylpyrazolone.

L'acide sulfurique concentré dissout le C-butyrylacétate de méthyle, et si on a eu soin d'éviter tout échauffement, et si on laisse le mélange abandonné à lui-même pendant quinze jours, on constate que le produit a été dédoublé en acide butyrique et acétylacétate de méthyle.

— Sur les acides pyromucique et isopyromucique. Note de M Chavanne.

L'acide isopyromucique fond à 91°, l'acide pyromucique à 133°. Il ne s'éthérifie pas par l'action d'acide chlorhydrique sur sa solution alcoolique ; l'acide pyromucique s'éthérifie. Il est beaucoup plus réducteur que l'acide pyromucique. Il paraît former une hydrazone ; mais il ne donne pas la réaction de Schiff. En somme, on ne peut dire s'il appartient ou non au groupe du purpurane.

— Contribution à l'étude des orthoxylènes dichlorés. Note de M. Ferrand.

Dans l'action du chlore en présence de l'iode sur l'orthoxylène, il se forme les trois dérivés possibles et non pas un seul comme Claus l'affirme.

— Précautions à prendre dans l'étude de la parthénogénèse des Oursins. Note de M. Viguier.

— Germination des spores de Perricilium dans l'air humide. Note de Pierre Lesage.

— Formation de nappes de glaces en été dans les volcans d'Auvergne. Note de M. Ph. Glangeaud.

— La cirrhose athophique du foie dans la distomatose des Bovidés. Note de MM. Cornil et G. Petit.

— Action des courants de haute fréquence et de haute tension sur la sécrétion urinaire. Note de MM. Denoyès, Martre et Rouvière.

— Les anémies et les modifications humorales de la grossesse. Note de MM. Charrin et Guillemonat.

— Observations d'un bolide à Floirac, Gironde. Note de M. Esclangion.

— Action du courant galvanique sur les microbes et en particulier sur la bactéridie charbonneuse. Note de MM. Apostoli et Laquerrière.

— M. Doudou adresse une des observations sur les mœurs, les migrations et les transformations de l'Œdipodes, Cœrulescens Linn.

— M. Boivin adresse l'indication d'un projet pour l'assainissement des villes.

Séance du 22 juillet. — M. le Président annonce la perte que l'Académie vient de faire dans la personne de M. de Lacaze-Duthiers, Membre de la Section de zoologie, décédé le 21 juillet.

— M. Suess fait hommage à l'Académie de son ouvrage intitulé : « Das Antlitz der Erde ; Dritte Band Erste Hälfte ».

— M. Boussinesq présente à l'Académie le tome I du cours de Physique mathématique qu'il professe à la Sorbonne.

— Sur l'acidité de quelques sécrétions animales. Note de M. Berthelot.

Dans cette note, l'auteur indique les résultats obtenus avec différents indicateurs, toutefois il n'est pas arrivé à des données suffisamment probantes pour tirer une conclusion ferme. Pour le suc gastrique il trouve que l'acidité ne différait pas beaucoup après le repas que l'on ait à faire à un herbivore (chèvre) ou à un carnivore (chien). Le tournesol fournit des résultats peu différents de ceux donnés par le méthylorange ; cela indiquerait un peu d'acide lactique. La phtaléine donne une valeur double

du méthylorange à la façon d'un phosphate acide ; cependant alors le tournesol devrait fournir un chiffre moyen. Avant le repas, on trouve peu d'acide chlorhydrique chez l'herbivore, la différence entre la phtaléine et le tournesol est considérable, ce qui indique la présence d'un acide très faible.

La salive parotidienne d'un cheval a donné des résultats indiquant la présence de sels alcalins à acide très faible.

L'acidité de l'urine ne saurait être assimilée à celle du suc gastrique ; elle est d'une autre qualité, car le méthylorange n'accuse pas l'acidité d'un acide minéral fort dans les urines examinées. Dans l'exemple choisi (jeune homme) elle pourrait répondre à celle d'un phosphate alcalin à basicité intermédiaire entre un et deux équivalents ou d'un sel organique à réaction analogue (1).

— Sur quelques observations faites avec l'uranium à de très basses températures. Note de M. Henri Becquerel.

— Sur la loi des pressions dans les bouches à feu. Note de M. E. Vallier.

M. le ministre le la Guerre invite l'Académie à lui faire connaître son opinion sur les dangers que le voisinage d'une station de télégraphe sans fil pourrait présenter, dans certains cas, pour un magasin à poudre ou à explosif. En particulier, la nature des récipients dans lesquels la poudre ou les explosifs sont enfermés, peut avoir une grande importance au point de vue de la question dont il s'agit. (Le premier pyrotechnicien pourrait répondre à M. le ministre de la Guerre, mieux que le plus célèbre académicien. Il lui dirait tout simplement : Est-ce qu'en temps d'orage les poudrières sautent ? Est-ce qu'un fil télégraphique passant dans le voisinage d'une poudrière a occasionné des explosions ?)

— Sur l'hermitien. Note de M Léon Autonne.

— Sur une application des fonctions potentielles de la théorie de l'élasticité. Note de MM. Eugène et François Cosserat.

— Sur la cohésion diélectrique des gaz. Influence de la paroi. Note de M. E. Bouty.

— Réseaux obtenus par la photographie de franges rigoureusement achromatiques. Note de M. Meslin.

— Sur la nature des rayons X. Note de M. J. Semenov.

Les rayons X représentent les directions de transmission, par l'intermédiaire de l'éther des vibrations électriques. Ces vibrations se communiquent à tous les corps qu'elles rencontrent sur leur passage. Lorsque ces corps sont chargés d'électricité et qu'ils sont protégés contre la décharge par convection, ils perdent leur charge par rayonnement.

— Action de l'acide hypophosphoreux sur l'acétone. Note de M C. Marie.

Lorsque l'on dissout à chaud de l'acide hypophosphoreux dans de l'acétone, le mélange devient, à un moment donné, visqueux et brun. On obtient en effet une combinaison cristallisée d'acétone et d'acide hypophosphoreux fondant à 180-181° au bloc Maquenne. Ce corps est représenté par la formule $C^9H^{15}O^4P$; c'est un acide monobasique Il se forme en même temps un composé qui a pour formule $C^3H^9O^3P$ qui est cristallisé et très soluble dans l'eau, il fond à 40-41°, c'est un acide monobasique ; et un autre dérivé $C^3H^9O^4P$, fusible à 169-170°, qui est un acide bibasique.

— Préparation de l'oxyde de cérium pur. Note de M. Jean Sterba.

Pour préparer l'oxyde de cérium, on a modifié la méthode de MM. Wirouboff et Verneuil par l'électrolyse afin de la rendre plus rapide. Elle consiste à électrolyser en solution cystique du nitrate céreux. Avec un courant de ND_{100}, 0,5 à 0,7 amp. et 2 volts, l'opération dure trois heures L'hydrogène réduit incomplètement l'oxyde de cérium avec formation de Ce^2O^3. Le zinc réduit aussi l'oxyde CeO^2.

— Etude thermique des hydrates de soude solides. Note de M. de Forcrand.

La chaleur de dissolution de NaOH à + 21°5 (+ 0,305 cal) est plus élevée que celle trouvée par M. Berthelot. Les déterminations calorimétriques démontrent l'existence d'un hydrate $3NaOH + 2H^2O$ en outre de l'hydrate $NaOH + H^2O$. Les formules des hydrates solides fournis par la soude et par la potasse les moins hydratés seraient donc :

Soude . .	$3\,NaOH + 2\,H^2O$	Potasse. .	$2\,KOH + H^2O$
	$NaOH + H^2O$		$KOH + H^2O$
	$2\,NaOH + 7\,H^2O$		$KOH + 2\,H^2O$

Les premières portions d'eau fixées sur NaOH dégagent moins de chaleur que les suivantes jusqu'à $NaOH + H^2O$. Déjà la potasse avait montré cette anomalie inexplicable.

— Action de l'hydrate cuivrique sur les dissolutions des sels métalliques. Note de M. Mailhe.

En résumé, l'hydrate tétracuivrique donne toujours avec les dissolutions des sels métalliques, chlorures ou bromures étudiés, un sel à base mixte.

— Sur l'action de l'argent sur l'acide bromhydrique et sur la réaction inverse. Note de M. Jounioux.

L'action de HBr sur Ag et réciproquement celle de H sur AgBr suit la loi du déplacement d'équilibre par variation de pression et celle du déplacement d'équilibre par variation de température.

— Oxydation du propylglycol par le *Mycoderma aceti*. Note de M. Kling.

Le *Mycoderma aceti* transforme le propylglycol en acétol en oxydant la fonction alcool secondaire de l'isomère gauche.

— Action des bases pyridiques sur les benzoquinones tétrahalogénées. Note de M. Imbert.

---

(1) Déjà cette opinion a été émise «« Nous avons eu plusieurs fois à analyser des urines d'arthritiques, dit M. Thabuis, et nous avons remarqué des variations très grandes d'acide urique. Ce qui nous a le plus frappé c'est l'augmentation de l'acidité et de la proportion de phosphate sans que la proportion d'acide urique fut accrue... Est ce que l'acidité très grande observée était due à de l'acide lactique, ou à de l'acide oxalique (l'essai au méthyloranαge, à la phtaléine, au tournesol et au bleu Poirrier avait donné à l'auteur des résultats qui ne concordaient pas) je n'ai pu m'en rendre compte. » Dr Thabuis *Contribution à l'étude des salicylates de bismuth, de l'acide salicylique et de la diathèse uxique*, 1899.

La pyridine en agissant sur le chloranile donne la pyridylmonooxydichloroquinone. Ce corps en solution alcoolique perd un atome de chlore lorsqu'on le traite par la soude et donne la pyridyldioxychloroquinone qui est en cristaux rouge orangé Ce corps donne un sel argentique brun qui, traité par les alcoylhalogénés se transforme en éthers. L'éther monoéthylique est en aiguilles rouges.

— Sur les éthers bromhydrique et chlorhydrique du prétendu binaphtylène glycol. Note de M. Fosse.

Le binaphtylène glycol de M. Rousseau donne des dérivés bromés et chlorés qui ne sont pas des éthers mais des dérivés bromés et chlorés du dinophtoxanthène. Ces composés perdent, en présence de l'alcool, leur brome et leur chlore en donnant de l'aldéhyde, de l'acide bromhydrique ou chlorhydrique et du dinaphtoxanthène.

— Action de l'ammoniaque gazeuse sur les chlorhydrates des amines grasses. Note de M. Félix Bidet.

L'action de l'ammoniaque gazeuse sur les chlorhydrates d'amines primaires est limitée par une pression inférieure à une atmosphère à la température de la glace fondante ; cette tension limite est pour la même température supérieure à une atmosphère pour les diamines grasses.

— Sur des espèces végétales nouvelles de Madagascar. Note de M. E. Drake del Castillo.

— Recherches histologiques sur la sporulation des Schizosaccharomycètes. Note de M. A. Guilliermond.

— Sur les diastases intracellulaires des Amibes. Note de M. H. Mouton.

— Lumière des bacilles phosphorescents de la mer Baltique. Note de M. J. Tarchanoff.

— Excitation électrique produite par deux ondes inverses l'une de l'autre. Note de M. G. Weiss.

— Sur le rendement des farines en pains. Note de M. Balland.

Il résulte de cette note qu'il y a d'autant plus d'eau dans le pain que la croûte est en moindre proportion. Le rendement des farines en pain est donc étroitement lié au développement que prend la croûte au four, suivant le poids de la pâte employée et la forme qui a été adoptée.

— Utilisation comme engrais de vinasses de vin et vins perdus par la maladie. — Note de M. Garrigou.

— M. Athanasiadis adresse d'Athènes une note relative à un instrument servant à mesurer l'intensité du courant électrique.

— M. Pozzi-Escot adresse une note relative à un réactif général pour la recherche microchimique des alcaloïdes.

— M. Moor adresse une nouvelle note relative à l'*uréine*.

Séance du 29 juillet. — Sur le pouvoir refroidissant d'un courant liquide ou gazeux. Note de M. Boussinesq.

— L'Académie royale de Belgique adresse l'expression de sa profonde condoléance à l'occasion de la mort de M. de Lucaze-Duthiers qui était un de ses membres associés.

— M. le Sécrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, deux volumes ayant pour titre : « Congrès géologique international : Comptes rendus de la huitième session en France 1900. Le prochain Congrès de géologie aura lieu à Vienne en 1903.

— Sur la variation lumineuse de la planète Eros. Durée de la période. Points tropiques. Note de M. Ch André.

— Sur les surfaces susceptibles d'une déformation continue avec conservation d'un système conjugué. Note de M. A. Demoulin.

— Sur les intégrales analytiques des équations différentielles du premier ordre et de degré quelconque dans le voisinage de certaines valeurs singulières Note de M. Henri Dulac.

— Sur la déformation infiniment petite d'un corps élastique soumis à des forces données. Note de MM. Eugène et François Cosserat.

— Sur les vibrations des nappes liquides de formes déterminées. Note de MM. C. Chéneveau et G. Cartaud.

— Sur la radio-activité des sels de radium. Note de MM. P. Curie et A. Debierne.

— Démonstration géographique de l'origine terrestre des aurores boréales. Note de M. Henri Stassano.

— Sur la continuité des spectres dûs aux solides et aux liquides incandescents. Note de M. L. Décombe.

— Sur l'action électro-capillaire des molécules non dissociées en ions. Note de M. Gouy.

L'auteur a étudié l'action électro-capillaire des corps organiques en solutions aqueuses Les courbes électro-capillaires de ces corps sont très variées et s'éloignent souvent de la forme pseudo-parabolique qui est ordinaire chez les électrolytes. Le sens de l'effet du corps organique est toujours une dépression ou une diminution de la hauteur de la courbe. Cette dépression est surtout marquée vers le milieu de la courbe ; elle s'annule en approchant des extrémités.

— Sur la solubilité des mélanges de sulfate de cuivre et de sulfate de soude. Note de MM. Massol et Maldès.

Les dissolutions obtenues avec un mélange de sulfate de cuivre et de sulfate de soude (les deux sels étant en excès) présentent une composition invariable aux températures peu élevées, ainsi que l'avait observé Rüdorff ; mais dès que la température est suffisante pour que la modification de sulfate de soude anhydre puisse prendre naissance (de 23-32° suivant le mélange), la composition de la dissolution varie avec les proportions relatives des deux sels mis en présence.

— Sur le chlorure de néodyme. Note de M. Matignon.

Le chlorure de néodyme est très soluble dans l'eau. Cristallisé il renferme $6H^2O$ il perd $5H^2O$ quand on le chauffe à 105° dans un courant de gaz chlorhydrique sec. A 160° il perd son dernier H^2O et donne le sel

anhydre qui est une poudre rosée très déliquescente. Il est trivalent et sa masse atomique correspond à la quantité de métal unie à trois atomes de chlore. Le métal a pu être isolé par l'action du sodium sur le chlorure anhydre.

— Etude des alliages d'aluminium et du molybdène. Note de M. Guillet.

Par réduction de l'acide molybdique par l'aluminium on a pu isoler, indépendamment des trois combinaisons Al^2Mo,Al^3Mo et AlMo trois nouveaux alliages Al^2Mo, $AlMo^4$ et enfin un composé très riche en molybdène qui semble correspondre à $AlMo^{20}$.

— Cristallisation de l'oxyde de cérium. Note de M. Jean Sterba.

L'oxyde de cérium cristallisé a été préparé par Nordenskjöld, par Didier, puis Grandeau. On peut l'obtenir en fondant l'oxyde amorphe dans du chlorure de sodium ou du sulfate de potasium. Il est toujours formé de cubes ou cubo-octaèdres isotropes, incolores et transparents, mais dont la densité varie suivant la température de cristallisation.

— Contribution à l'étude du cœsium. Note de M. Chabrié.

Le procédé qui a donné les meilleurs résultats pour obtenir les sels de cœsium au moyen du pollux consiste à traiter dans une capsule de platine ce dernier desséché à 130° et pulvérisé par cent fois son poids d'acide fluorhydrique et à transformer le produit de la réaction en carbonates et à reprendre par l'alcool absolu qui dissout le carbonate de cœsium. On a préparé le sulfite, l'hyposulfite et l'hyposulfate qui sont tous cristallisés et solubles dans l'eau.

— Sur les acides pyrogallolsulfoniques. Note de M. Marcel Delage.

Dans cette note l'auteur décrit un certain nombre de sels dérivés des acides pyrogallol mono et disulfoniques.

— Action de l'alcool éthylique sur l'éthylate de baryum; synthèse de l'alcool butylique normal. Note de M. Marcel Guerbet.

Lorsque l'on fait réagir au voisinage de 200° l'alcool éthylique sodé sur l'alcool éthylique pur on n'obtient pas, comme avec les autres alcools, l'alcool deux fois plus condensé, mais de l'éthylène. Il faut avoir recours à l'éthylate de baryum et avec ce composé chauffé à 230°-240° avec de l'alcool éthylique on obtient l'alcool butylique normal, mais la réaction est très lente et ne donne que de faibles rendements.

— Sur la composition de l'albumen de la graine de *Phenix Canariensis* et sur les phénomènes chimiques qui accompagnent la germination Note de MM. Bourquelot et Herissey.

L'hydrolyse de l'albumen du *Phœnix Canariensis* est très pénible, il faut avoir recours au procédé Braconnot Flechsig. On obtient après hydrolysation du mannose qui résulte de l'hydratation non d'une mannane unique mais de polymannanes. Pendant la germination de la graine il y a production d'un ferment qui hydrolyse l'albumen produit du mannose qui est utilisé au fur et à mesure de sa formation.

— De la constitution histologique de la rétine en l'absence congénitale du cerveau. Note de MM. Vaschide et Vurpas.

— Influence de la raréfaction produite dans la tige sur la formation des thylles gommeuses. Note de M. Louis Mangin.

— Cultures et formes atténuées des maladies cryptogamiques. Note de M. Julien Ray.

— Sur l'affinité des globules rouges pour les acides et les alcalis et les variations de résistance que leur impriment ces agents vis-à-vis de la solanine. Note de M. Hédon.

Traités par les acides les globules acquièrent une certaine immunité vis-à-vis de la solanine ; traités par un alcali, ils sont au contraire sensibilisés.

— Sur la nutrition azotée de la levure. Note de M. Pierre Thomas.

On peut conclure de cette note que la richesse centésimale de la levure en azote est très variable ; car elle varie avec la nature de l'aliment azoté. Il semble que l'ammoniaque soit nécessaire à la levure, même lorsque celle-ci peut disposer abondamment d'une autre forme d'azote ; cependant à partir d'une certaine dose d'ammoniaque il y a assimilation de l'azote sous les deux formes.

— Influence de la lécithine sur les échanges nutritifs. Note de M. G. Carrière.

Administrée à des enfants normaux, la lécithine a produit de notables augmentations de poids. L'augmentation va diminuant comme si la lécithine perdait de son action au fur et à mesure que l'organisme s'y habitue. La taille augmente chez les sujets soumis à la lécithine plus que chez ceux qui n'en prennent pas. Le sang subi des modifications relatives au nombre des globules, à la richesse en hémoglobine et au nombre des leucocytes. L'action sur les urines est peu sensible, il y a d'abord augmentation du taux de l'urée qui, au bout de six mois, redevient normal, il en est de même de l'azote total ; le coefficient d'utilisation de l'azote (?) d'abord très élevé reste ensuite normal ; enfin l'acide phosphorique diminue les trois premiers mois puis redevient normal, les sulfates ne sont pas modifiés; l'acidité a un peu diminué ; la quantité d'urine émise n'a pas augmenté.

M. Davidowsky adresse une note relative à un nouvel aérostat.

Séance du 5 août. — Sur le théorème de Poisson et un théorème récent de M. Buhl. Note de M. Paul Appell.

— Lois des pressions dans les bouches à feu. Recherche de l'exposant de lenteur. Note de M E. Vallier.

— Nouvelle mode de préparation de l'aniline et des alcalis organiques. Note de MM. Sabatier et Senderens.

L'hydrogène libre, ainsi que les auteurs de la présente note l'ont démontré, agissant à une température peu élevée en présence de métaux très divisés peut se fixer directement sur diverses molécules organiques incomplètes. Cette méthode d'hydrogénation permet de transformer le nitrobenzène ou dérivés nitrés analogues en aniline ou alcalis correspondants. Il suffit de faire passer un courant d'hydrogène et de nitrobenzène sur du cuivre en poudre chauffé vers 300° à 400°. Le rendement est sensiblement total. Le gaz à l'eau et le gaz d'éclairage peuvent être substitués à l'hydrogène.

— M. H. Bernier adresse un mémoire intitulé « Etude sur l'Aviation ».

— M. Hosden adresse un complément à sa communication sur la navigation aérienne.

— M. le Secrétaire perpétuel signale trois volumes du « Bulletin de la Société d'Histoire naturelle d'Autun ».

— Sur la variation lumineuse de la planète Eros. Courbes de lumière. Amplitude de la variation. Note de M Ch. André.

— Sur la déformation infiniment petite d'une enveloppe sphérique élastique. Note de MM. E. et F. Cosserat.

— Sur une relation qui existe probablement entre l'angle caractéristique de la déformation des métaux et le coefficient newtonien de restitution. Note de M. Gravaris.

D'après cette note, il semble probable que chacune des vibrations longitudinale et transversale d'une molécule fait naître, chez les corps imparfaitement élastiques et dans la période des mouvements réversibles, deux espèces d'ondés : les unes longitudinales, les autres transversales. Ce seraient les premières dans le cas d'extension, les secondes dans les cas de compression, qui se tracent sur la surface du corps, à la suite des glissements qui se produisent entre les molécules qui le constituent et au-delà de sa limite élastique.

— Etude critique sur la théorie générale des mécanismes. Note de M. G. Kœnigs.

— Sur la décharge disruptive dans des électrolytes. Note de M. Johnson.

L'auteur signale un mémoire qu'il a publié dans les *Annalen der Physik*, le 24 février dernier dans lequel il arrive aux mêmes conclusions que MM. Broca et Turchini sur la décharge disruptive dans les électrolytes ; c'est-à-dire que l'électrolyte se comporte à peu près comme un diélectrique.

— Capacité électrique du corps humain. Note de M. G. de Metz.

Une même personne possède plusieurs capacités suivant les circonstances où elle se trouve. Mais la capacité normale pour la pose donnée, étant toujours la plus petite, est, par là même, caractéristique pour chaque individu ; elle a en moyenne, en chiffres ronds, une valeur de 10 centimètres ou de 0,00011 de microfarad.

— Sur la différence de potentiel et l'amortissement de l'étincelle électrique à caractère oscillatoire. Note de M. F. Beaulard.

L'amortissement très notable pour une étincelle de 1 millimètre diminue, passe par un minimum pour une distance explosive de 6 millimètres, pour augmenter ensuite et reprendre, au voisinage de 10 millimètres, la valeur qui correspond à une étincelle de 1 millimètre. Ceci peut s'expliquer de la façon suivante : pour une courte étincelle, il y a amortissement notable de l'énergie radiée, à cause de la hauteur de la température de l'étincelle ; lorsque la longueur de l'étincelle croit, la température s'abaisse, mais pour des étincelles croissantes l'énergie absorbée par le travail mécanique de l'étincelle croît, et l'amortissement, après avoir diminué, ne tarde pas à redevenir considérable.

Il résulte, en définitive, que le système constitué par deux fils parallèles A et B partant des bornes d'une bobine d'induction venant aboutir respectivement aux plateaux d'un condensateur, le condensateur terminal,et un micromètre à étincelle constitue un excitateur à vibration pendulaire plus ou moins amortie suivant la distance explosive de l'étincelle.

— Sur la transmission des ondes hertziennes à travers les liquides conducteurs. Note de M. Charles Nordmann.

Les épaisseurs maxima que peuvent traverser les ondes employées, c'est-à-dire, la transparence pour ces ondes, varient dans le même sens que les résistances, mais croissent moins vite que celles-ci.

— Tension de vapeur des solutions. Hypothèse d'Arrhénius. Note de M. Ponsot.

En général si, dans un dissolvant qui ne prend pas part à la réaction chimique, la substitution d'un corps A à un corps B dans le composé BC se produit avec dégagement de chaleur, la tension de vapeur du dissolvant est plus élevée quand il renferme une masse donnée de AC que quand il renferme une masse équivalente de BC. Le coefficient d'abaissement moléculaire limite du point de congélation, est plus petit pour le composé AC que pour le composé BC. Enfin un radical qui se substitue à un autre avec dégagement de chaleur a des modules cryoscopique osmotique, tonométrique plus petits que ceux de cet autre. Dans l'hypothèse d'Arrhénius les modules des radicaux sont indépendants de leur nature.

— Essai d'analyse immédiate du tissu nerveux. Note de M. Alberto Barbieri.

L'encéphale frais de bœuf débarrassé du sang et des enveloppes conjectives, broyé et délayé dans le triple de son poids d'eau distillée est exprimé à travers une toile jusqu'à former une émulsion fine et homogène. Cette émulsion est maintenue au bain-marie à 45° pendant 30 à 40 minutes. On laisse refroidir, on traite par l'éther, on laisse reposer 24 heures, on a trois couches, une éthérée, l'autre éthéroaqueuse, et enfin la matière solide. Ces trois parties sont traitées successivement par l'alcool, l'acide sulfurique étendu et l'acide très diluée.

— Sur la maturation cytoplasmique et sur le déterminisme de la parthénogénie expérimentale. Note de M. Yves Delage.

— Goniatites carbonifères dans le Sahara. Note de M. Collot.

— Photomètre physiologique. Note de M. Stanoiévitch.

— M. Tommasina communique une note dans laquelle il a décrit une expérience confirmant l'explication proposée par M. Righi d'un phénomène observé par MM. Hugenbache et Zehnder, à savoir l'extinction des étincelles du résonnateur des ondes hertziennes par une plaque métallique placée axialement.

— M. Guépin adresse une nouvelle note sur « La prostaste et les réflexes urinaires ».

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES DU COMITÉ DE CHIMIE

Séance du 12 juin 1901

Gallocyanines et dérivés par M. Charles Vaucher. — M. Nœlting donne lecture de son rapport sur ce travail. Le comité, conformément aux conclusions du rapporteur, vote l'impression du mémoire de M. Vaucher, suivi du rapport de M. Nœlting.

Réserve bleu prussiate sous rouge de paranitraniline. — M. Marius Richard mordance au foulard en :

300 gr. β-naphtol
600 gr. soude caustique 22°
600 gr. savon Para (Paraseife)

puis imprime la réserve suivante :

200 gr. épaississant
40 gr. sel ammoniac
1000 gr. prussiate jaune pilé
360 gr. prussiate rouge

Epaississant
1 kilo gomme en feuille
(Burtschell et Gibo)
2 litres eau

on dissout au bain-marie et ajoute :

150 gr. acide tartrique
180 gr. acide oxalique
500 gr. eau

puis, enfin :

2 200 gr. prussiate d'étain en pâte

On vaporise au Mather-Platt, on teint en diazo épaissi légèrement à l'adragante, aérer, passer en bichromate, laver, savonner, acider en acide HCl 1° Bé, rincer et sécher. On vire en rose immédiat si l'on veut un bleu plus violacé.

Le bleu prussiate peut s'imprimer conjointement à un blanc au sulfite ou d'autres couleurs.

Le comité vote l'impression de cette note.

Gravure des cylindres d'impression par les procédés photographiques, de M. Rolffs.

Lecture est donnée du rapport fait sur ce sujet par M. Dépierre au nom de la commission (MM. Keller-Dorian, Charles Weiss et Jos. Dépierre).

Le rapporteur étant absent, le comité désireux d'avoir quelques renseignements supplémentaires sur le procédé de M. Rolffs remet la question à une prochaine séance.

M. Jules Garçon a adressé à la Société industrielle, pour les membres du comité de chimie, une brochure renfermant une conférence faite par lui à la Société d'encouragement pour l'industrie nationale sur *la bibliographie industrielle* — Le comité remercie M. Jules Garçon de son envoi.

RAPPORT DE MM. ALBERT SCHEURER, E NŒLTING, F. BINDER ET CAMILLE SCHŒN SUR LES DEUX PREMIERS FASCICULES DE L'ENCYCLOPÉDIE DE M. JULES GARÇON.

La Société industrielle a reçu les deux premiers fascicules de l'*Encyclopédie universelle des industries tinctoriales* qui viennent de paraître.

Le fascicule 32 réunit en moins de 250 pages l'analyse de tous les travaux de chimie parus dans les bulletins de la Société industrielle de Rouen depuis sa fondation. Il remplace, à lui seul, en cette matière. toute une bibliothèque. Le dépouillement des articles est fait avec soin et exactitude. Les développements sont en rapport avec l'importance des sujets et assez étendus pour éviter au lecteur, qui ne cherche qu'un résumé, la peine de recourir aux travaux originaux. Si la suite de cette publication répond à son début, son ensemble constituera un instrument de travail d'une valeur inappréciable ; elle demande à être d'autant plus encouragée qu'elle ne rapportera certainement à son auteur que l'honneur d'avoir rendu aux industries de la teinture un très grand service.

Pour que cette œuvre voie le jour et ne se trouve pas suspendue, faute des moyens d'exécution nécessaires, il faut qu'elle puisse compter sur un nombre d'adhésions considérable, et dans ces circonstances les rapporteurs, ayant pris connaissance des deux premiers fascicules, n'hésitent pas à engager toutes les fabriques d'impression et de teinture à s'y abonner.

Le fascicule 55 résume les travaux du *Laboratorio chimico centrale delle gabelle.* On y trouve d'intéressantes études sur l'analyse chimique des fils et tissus, sur le lin du mûrier, sur l'essai comparatif des diverses soies, étude microscopique accompagnée de planches. — Il est exécuté avec les mêmes soins que le précédent.

Sur la proposition de M. Nœlting, le comité demande, à l'unanimité, l'adjonction de M. Charles Vaucher.

Séance du 10 juillet 1901.

En ouvrant la séance, le secrétaire fait part au comité de la mort de M. Alphonse Zurcher, le doyen des membres de la Société industrielle.

« C'est une physionomie alsacienne très fine et très cultivée qui vient de disparaître. Le 23 juin on célébrait sa 92e année le soir même il s'endormait pour ne plus se réveiller. Ce vieillard remarquable avait assisté à la genèse de l'industrie alsacienne, dont il connaissait l'histoire dans tous ses détails. Sa mémoire ne lui faisait jamais défaut : il possédait encore, dans sa tête, les procédés qu'il avait appliqués dans l'impression des tissus pendant la première moitié du siècle dernier, et son esprit curieux des choses nouvelles suivait avec intérêt les progrès scientifiques de l'époque présente.

« Né en 1809, il fit ses études à Paris dès l'âge de 9 ans, puis il entra comme chimiste dans la maison J.-J. Zurcher et Cie, à Cernay, chez son père, auquel il succéda en 1830, avec son frère Charles qui fut son associé. Depuis 1869 il s'était retiré au Lutzelhof, près de Cernay.

« Le comité s'associe au deuil de la famille de M. Alphonse Zurcher. »

Lactate de chaux et d'antimoine. — M. Bagh demande à la Société industrielle s'il est exact que 100 kilogrammes de ce corps équivalent, comme emploi, à 100 kilogrammes d'émétique, bien que le premier ne contienne que 15 % d'oxyde d'antimoine quand l'émétique en renferme 43. — L'examen de cette question est confié à M. A Frey.

Blanchiment du coton. — Enlèvement des taches de pétrole. — L'auteur du mémoire propose :

1° L'addition d'huile pour rouge dans la lessive de chaux introduite dans le clapot de chaux ; lavage à l'eau chaude avant l'acidage.

2° Cette addition peut se faire dans la lessive de soude, dans le blanchiment à la chaux et sel de soude, ou à la lessive de soude caustique dans le blanchiment Mather et Platt.

Dans le premier cas, l'huile pour rouge est ajoutée avec la colophane à la lessive (même poids de ces deux ingrédients).

Dans le second, on ajoute 1 litre et demi d'huile par mètre cube de soude caustique à 2° AB.

3° Enfin, on peut foularder les pièces après flambage en huile pour rouge à 8 % et vaporiser mouillé 1 heure et demie à 1 et demie atmosphères, laver à l'eau bouillante et donner le blanchiment habituel.

Ce mémoire est renvoyé à l'examen de M. Albert Scheurer.

Encres à marquer les tissus :

1° Devise : « Encre indélébile ».

Rapport de M. Jaquet.

Concours au prix N° 34 : « Encre indélébile pour tissus ».

L'encre portant la devise « Encre indélébile L. D. » a l'aspect d'une pâte bleu-foncé.

Un échantillon de tissu en coton a été marqué avec cette encre. Au bout de 24 heures d'exposition à l'air libre, l'empreinte n'étant pas sèche, il a été nécessaire de compléter le séchage à l'air chaud.

Un flambage à deux flammes n'a pas altéré la fibre.

La cuisson en chaux qui a suivi le flambage n'a que faiblement dégradé l'encre soumise à l'essai ; par contre, la cuisson en soude a presque totalement fait disparaître l'empreinte.

Les conditions du prix 34 ne sont donc pas remplies.

2° Devise : « Arts chimiques ».

Rapport de M. Jaquet.

Concours au prix N° 34 : « Encre indélébile pour tissus ».

M. J. Chester, de Bradford, présente pour concourir au prix N° 34, la formule d'une encre à marquer qui consiste en un noir d'aniline au chlorate de soude et sulfate de cuivre.

Deux échantillons écrus marqués avec cette encre ont été séchés, l'un à l'air chaud, l'autre sur tambour, avant flambage.

L'échantillon séché à l'air chaud est resté intact, tandis que l'autre a été sensiblement altéré.

Le marquage résiste bien à toutes les opérations du blanchiment.

La recette de M. Chester, quoique donnant une bonne encre à marquer, ne présente pas le caractère d'un procédé nouveau, vu que plusieurs encres à marquer à base de noir d'aniline sont déjà en usage.

Elle ne peut concourir au prix 34, qui exige que l'encre à marquer soit encore apparente après teinture en nuances foncées.

Le comité décide, en conséquence, le dépôt de ces deux demandes de prix aux archives.

Matières colorantes sulfurées de constitution simple. — Voici la traduction du pli cacheté de MM. Geigy :

Dans les *Berichte der Deut. Chem. Ges.*, 33, p. 796, sont mentionnés des corps sulfurés qui, soumis à l'action d'agents réducteurs, abandonnent une partie de leur soufre constitutionnel sous forme d'hydrogène sulfuré et dont les analyses et propriétés de ces corps permettaient de déduire la présence d'un

groupement piazthiol (O. Hinsberg, *Ber.* 22, p. 2895) ou de produits intermédiaires ayant des groupes SH combinés à l'azote. Des indications plus précises sur ce sujet se trouvent consignées dans la demande de brevet non encore publiée G. 14106, du 2 janvier 1900, de la maison J.-R. Geigy.

Pour démontrer que les colorants noirs soufrés, dont le premier représentant est le noir Vidal, contiennent, comme chromophore, un groupement piazthiol, nous avons fait quelques essais qui ont donné des résultats positifs. Si on chauffe, par exemple, la diamidodiphénylamine obtenue par réduction de la dinitrodiphénylamine (dinitrochlorbenzol + aniline) avec de l'acide sulfureux aqueux en autoclave à 180-190°, il se forme un corps noir insoluble dans la plupart des dissolvants qui possède les propriétés typiques d'un colorant soufré, soit : solubilité dans le sulfure de sodium et affinité pour le coton non mordancé qui se teint en noir, teinture devenant plus intense par l'action d'oxydants.

Ce corps se forme probablement d'après le schéma suivant

AzH² AzH² AzH + SO^2 = AzH Az Az S + $2H^2O$.

Il se dissout dans les sulfures alcalins et dans le nitrobenzène bouillant avec coloration vert foncé. Par sa réduction, par exemple avec Zn et HCl, il régénère la diamidodiphénylamine primitive avec fort dégagement de H^2S.

Ce corps possède donc la constitution des indulines dans laquelle un reste phényl est remplacé par S.

AzH Az S Az SO^3H

Son acide sulfonique prend naissance d'une façon analogue et constitue un colorant facilement soluble dans le carbonate de soude, mais qui, dans cet état, ne teint que très faiblement le coton. Cette teinture se fait, par contre, très bien en présence de Na^2S.

Le colorant obtenu avec la diamidooxydiphénylamine correspondante possède des propriétés analogues.

AzH Az S Az OH

La nouvelle méthode de préparation de colorants soufrés peut être appliquée d'une façon générale : ainsi le p-amidophénol et la p-phényldiamine, chauffés en tube scellé avec SO^2 aqueux vers 180° fournissent des colorants soufrés bien caractérisés qui teignent le coton non mordancé en bleu noir.

Il est probable que les solutions de ces colorants dans Na^2S contiennent des produits d'addition polysulfurés, par exemple de la formule suivante :

AzH² AzH S = S Na Na Az

Chlorage à la vapeur par M. Dépierre. — Le principe du système réside dans un plaquage en chlorure de chaux suivi d'une aspersion d'acide acétique au moyen d'un pulvérisateur ; puis on passe en vapeur dans une caisse et on lave à la continue. — Le comité vote l'impression de la note de M. Dépierre.

Procédés photographiques appliqués par M. Rolffs à la gravure des cylindres. — Le rapport de la commission constate que M. Rolffs a réalisé un progrès intéressant en appliquant à la gravure sur cylindre des procédés en usage dans la gravure des surfaces planes. En conséquence, le rapporteur propose d'attribuer à M. Rolffs une médaille d'argent. — Le comité approuve ces conclusions.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-CINQUIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVe — IIe PARTIE

Livraison 718 | OCTOBRE | Année 1901

THÉORIES DE LA TEINTURE

Par **M. E. Schell.**

Ancien préparateur de l'Ecole de chimie industrielle de Mulhouse.

Au début de l'application des couleurs d'aniline, l'explication du phénomène de la coloration des fibres textiles a suscité de nombreuses discussions scientifiques, discussions le plus souvent contradictoires qui roulaient sur les deux vues opposées : 1° que la teinture serait un procédé purement mécanique ; 2° qu'elle serait un procédé purement chimique. De cette distinction première résultaient les deux théories bien connues, la théorie mécanique et la théorie chimique de la teinture. Les partisans de la théorie mécanique admettent, que les molécules d'un colorant se transportent peu à peu de sa solution aqueuse, appelée bain de teinture, sur la fibre, en s'interposant entre les molécules de la fibre, sans qu'il y ait combinaison chimique. M. O. N. Witt le premier s'opposait à cette théorie en posant la question bien justifiée : quelles étaient les forces physiques qui contribuaient à cette migration singulière des molécules colorantes, question à laquelle on n'a pu donner jusqu'ici une réponse satisfaisante. Mais une objection plus importante encore, qu'on peut faire à cette théorie mécanique de la teinture, est surtout le fait que tous les colorants ne sont pas capables de teindre directement les fibres, certains d'entre eux seulement jouissent de cette propriété et encore se comportent-ils différemment envers les différentes fibres. C'est ce dernier argument qui est la cause principale de ce que la théorie mécanique a perdu beaucoup de sa valeur ; ses partisans tendent de plus en plus à rentrer dans le parti de l'explication chimique des phénomènes de la teinture. Comme d'ailleurs, aujourd'hui que les propriétés des corps dissous ont été trouvées en relation définie avec le poids moléculaire, la distinction qui, au début considérait la dissolution comme un phénomène purement mécanique ou physique, s'efface ; si on définit la solution comme la distribution homogène d'une substance à travers la masse d'une autre considérée comme dissolvant, les procédés de teinture ne sont plus qu'un cas spécial du transport d'un corps (dissolvant) dans un autre (fibre).

La théorie chimique de la teinture interprète tous les cas de la teinture substantive comme la résultante de l'action de forces chimiques ; elle voit le colorant se déplacer du bain de teinture sur la fibre, parce qu'il serait capable de donner une combinaison chimique avec cette dernière. Dans certains cas cette explication paraît sans aucun doute justifiée, et tient-elle plus compte des faits observés parmi les phénomènes de la teinture, que la théorie mécanique. La plupart cependant des procédés de teinture ne se laissent pas encore expliquer d'une manière suffisante au moyen de cette théorie. Nous nous demandons avant tout, en nous rappelant la loi des proportions multiples, s'il existe quelque proportion définie entre les quantités de fibre et celles du colorant absorbé. Les recherches de M. E. Knecht, auquel nous devons les contributions les plus précieuses au développement de la théorie chimique de la teinture, nous ont montré que, dans certains cas, cette proportionnalité peut réellement se démontrer, comme par exemple dans le cas de la coloration de la laine par les dérivés nitrés des phénols, mais ce sont là précisément les cas où nous devons déjà, pour d'autres raisons, admettre une combinaison chimique de la fibre avec la matière colorante. En règle générale cependant, nous ne pouvons pas prouver d'une façon certaine la proportionalité moléculaire entre le colorant et la fibre textile.

Un autre argument important, qui parle contre la théorie chimique, est la manière de se comporter de beaucoup de fibres colorées. En prenant comme exemple la soie teinte en fuchsine, nous remarquons de prime abord, que nous pouvons la traiter par une solution assez concentrée

de savon, sans que la soie cède son colorant et nous en avons naturellement l'impression que cette soie colorée en fuchsine doit être une combinaison chimique assez stable. Mais nous sommes surpris d'autre part de constater, qu'en trempant cette même soie dans de l'alcool absolu, elle cède presque instantanément tout son colorant au liquide ambiant, et comment devons-nous interpréter cette particularité, en sachant, qu'il n'existe pas la moindre affinité chimique entre la fuchsine et l'alcool, que ce dernier n'est autre chose pour ce colorant qu'un bon dissolvant. Mais même en admettant un instant une action chimique jusqu'ici inconnue, qui aurait eu le pouvoir de disloquer la combinaison soie-fuchsine ? nous restons perplexes, en voyant qu'il suffit d'ajouter de l'eau à la solution alcoolique ci-dessus, pour opérer un phénomène inverse, pour chasser le colorant sur la soie. Nous sommes amenés à nous convaincre que c'est seule la concentration de l'alcool qui détermine le transport de la fuchsine dans ce dernier ou sur la soie. Ce sont là des circonstances qui ne se laissent pas expliquer par la théorie chimique de la teinture. Cette théorie considère, en somme, la fibre comme une matière précipitante pour la matière colorante, mais nous devons être surpris que, dans beaucoup de cas, principalement dans celui de colorants n'épuisant pas complètement, un grand excès même de la fibre ne suffise pas pour fixer toute la matière colorante dissoute. Nous ne pouvons pas en donner une explication par l'analogie des précipitations purement chimiques, où les précipitations incomplètes sont dues à la solubilité du précipité formé, particularité dont il ne peut être question dans le cas des fibres textiles, vu leur complète insolubilité.

C'est en raison de ces nombreuses objections qu'on peut faire à l'une ou à l'autre de ces deux théories prises exclusivement, que M. Witt (1), en 1890, a fait l'ingénieuse comparaison du phénomène de la teinture avec l'extraction d'un corps en solution aqueuse par un solvant approprié non miscible à l'eau ; tel est, par exemple, le cas de la résorcine qui est enlevée de sa solution aqueuse par l'éther parce qu'elle est plus soluble dans ce dernier que dans l'eau ou encore l'extraction de l'iode en solution aqueuse par le chloroforme. La fibre teinte, suivant M. Witt, serait une dissolution du colorant dans la fibre tout comme les verres colorés sont des dissolutions solides d'oxydes métalliques dans des silicates. Cette manière de voir rencontrait de suite de nombreux cas d'analogie qui parlaient en sa faveur, d'autant plus qu'elle présentait une sorte d'intermédiaire entre la théorie purement mécanique et celle purement chimique. Elle paraissait surtout plausible dans les cas de plus en plus nombreux de la teinture directe du coton par les colorants substantifs. C'était la théorie basée sur les phénomènes de dissolution.

Les critiques opposées à cette ingénieuse hypothèse sont cependant de diverses natures. On a d'abord opposé tous les arguments en faveur de la théorie chimique, mais comme aujourd'hui la solution elle-même s'est trouvée être un phénomène d'ordre purement chimique, nous devons écarter avant tout les objections de cette nature. Rien ne s'opposerait d'ailleurs à ce qu'il y ait réaction chimique entre la fibre, qui serait le solvant, et la matière colorante y dissoute.

M. Witt invoquait surtout en faveur de son hypothèse, que les teintures obtenues présentent généralement la couleur propre aux dissolutions et non celle du corps solide. La soie teinte en fuchsine, par exemple, est rouge et non verte, à reflet métallique comme la fuchsine en substance. M. Georgiewics (2) s'est opposé à cette manière de voir en nous montrant, qu'à l'état de division extrême la fuchsine était également rouge et que, d'autre part, on pouvait, au moyen d'une solution concentrée de fuchsine, obtenir une teinture à reflet métallique, comme celle du produit solide (inconvénient appelé, en teinture, cuivrage). Ce fait cependant ne peut pas être un argument sérieux contre l'hypothèse de Witt, la fibre se comportant dans ce cas, en somme, tout comme les dissolvants. La soie teinte, par exemple, avec des couleurs dichroïques comme les rhodamines, la fluorescine, l'éosine, etc., offre le même dichroïsme caractéristique que les solutions. Cette explication paraît cependant tout d'abord ne pas convenir pour le cas de la laine, qui ne présente pas de dichroïsme, mais M. Witt en trouve l'analogie dans la manière de se comporter des différents solvants. La rhodamine B, par exemple, se dissout dans l'alcool amylique ou le chloroforme avec une belle fluorescence jaune, dans l'éther acétique, par contre, presque sans fluorescence et en rouge carmin.

Le fait, qui a le plus souvent servi d'argument en faveur de la théorie chimique, est surtout l'essai classique de la teinture de la laine ou de la soie dans une solution incolore de la base rosaniline, fait observé pour la première fois par M. Jaquemin. Cette particularité fut l'objet de diverses études et a été interprétée de diverses façons.

Les partisans de la théorie chimique ont voulu voir simplement une combinaison chimique entre les fonctions acides de la fibre et la base de rosaniline incolore, combinaison formant un véritable sel coloré. Cette manière de voir a été appuyée par les travaux de M. E. Knecht (3), qui nous a montré que, si l'on teint la laine ou la soie dans une solution neutre de chlorhydrate

(1) O. N. Witt. — *Färber Zeitung*, 1890, p. 1.
(2) Georgiewics. — *Mitthcilungen des technologischen Gewerbemuseums Wien Färber Zeitung*, 1894-95, p. 9, 119-188. — (3) *Berichte*, XXI, p. 1557.

de rosaniline (fuchsine), la base seule se fixe sur la fibre, et que tout l'acide chlorhydrique reste dans le bain à l'état de chlorhydrate d'ammoniaque.

M. Georgiewics ([1]), qui a repris cette étude au point de vue de la théorie mécanique, n'a pu que confirmer les expériences de M. Ruecht, mais il croyait apporter une preuve en faveur de la théorie mécanique de la teinture, en montrant l'action de corps tels que la porcelaine poreuse, les perles de verre sur des solutions de fuchsine. Suivant cet auteur, dans ce cas aussi l'acide chlorhydrique reste dans le bain, et la rosaniline serait absorbée par ces corps, suivant lui indifférents et incapables de donner une combinaison saline.

M. Gillet ([2]) cependant a approfondi cette question et nous a appris que, dans ce cas, ce sont de véritables silicates de rosaniline qui se forment.

M. Georgiewics admettait que la coloration rouge était due à l'existence de deux formes tautomères de la rosalinine,

l'une, la base carbinol, suivant la formule de Rosensthiehl

$$OH - C \equiv \left(\bigcirc - AzH^2 \right)^3 \quad \text{incolore ;}$$

l'autre, la base ammonium véritable

$$AzH^2 - C^6H^4 - C = \left(\bigcirc - AzH^2 \right)^2 \quad \text{colorée.}$$

OH

C'est la forme ammonium, qui se trouverait dans les solutions aqueuse dissociées des sels, tandis que la base incolore ne serait stable qu'en présence d'un excès d'alcali. Cette hypothèse a été trouvée erronée un peu plus tard par les recherches de M. Hugo Weil ([3]), qui a trouvé que la base ammonium de Georgiewics n'était autre chose qu'un mélange de fuchsine et de base incolore.

M. Guehm ([4]), reprenant cette question à un autre point de vue, se disait alors que si la rosaniline existe sous la modification colorée dans les solutions de fuchsine et que si c'est cette même base qui teint la soie ou la laine, il devrait naturellement y avoir identité entre la teinture à la fuchsine et à la rosaniline base. Les résultats des recherches de M. Guehm nous ont appris qu'il n'en était pas ainsi, mais qu'il y avait une différence très nette en ce sens, que la teinture à la base de rosaniline était beaucoup moins stable, vu qu'elle se laissait démonter facilement, tandis que celle à la fuchsine présentait un caractère beaucoup plus stable vis-à-vis les agents solvants tels que l'alcool. En outre, les nuances n'étaient pas identiques, celle à la base est plus jaunâtre que celle effectuée par les sels, mais en traitant la première par un acide elle devient identique à celle obtenue par les sels de rosaniline. Ceci, au point de vue de M. Guehm, prouverait donc que la théorie de la salification simple n'est pas juste.

Ce même auteur, en collaboration avec M. Röthli ([5]), nous a apporté une nouvelle preuve de la réaction chimique dans la teinture de la soie. Ces auteurs ont trouvé que la fuchsine se comportait sur la laine et la soie vis-à-vis de l'alcool et de l'iodure de méthyle comme les sels de rosaniline et non comme la base libre.

Citons en dernier lieu les curieuses expériences de M. Sisley, qui croyait apporter une nouvelle preuve à l'appui de la théorie de dissolution de Witt, expériences qui lui ont valu les nombreuses et intéressantes discussions de MM. Prudhomme, Knecht et Gillet ([6]). Cet auteur nous a en effet démontré que l'alcool amylique pur et neutre se comportait vis-à-vis d'une solution incolore de base de rosaniline comme la fibre.

L'intéressant travail deM. Hautsch ([7]) a pu jusqu'à un certain point nous tirer de ce dédale de controverses. M. Hautsch, à la base de ses études sur la conductibilité électrique des solutions des colorants de la série du triphénylméthane, a pu établir l'existence certaine des trois formes tautomères de ces bases résultant du passage facile de l'azote pentavalent à l'azote trivalent et vice-versa. Ce savant distingue les trois cas suivants :

1° Les bases ammoniums véritables, *colorées*, n'existant qu'en solution :

$$(H^2Az.\ C^6H^4)^2 = C = \bigcirc = Az \begin{matrix} H^2 \\ OH \end{matrix}$$

---

(1) Georgiewics. — *Mittheilungen des technologischen gewerbemuseums Wien Färber Zeitung*, 1894-1895, p. 5, 119-188. — (2) R. G. M. C. — 1899, p. 15. — (3) *Berichte*, 1896, XXIX, 1541, 2015, 2677.

(4) *Färber Zeitung*, 1894-1895, p. 361. — (5) *Zeitschrift fur angewandte Chemie*, 1898, p. 483.

(6) R. G. M. C. — Avril 1900, p. 113. — Juin 1900, p. 180. — Juillet 1900, p. 209. — Août 1900, p. 251. — (7) *Berichte*, XXXIII, p. 232-752.

2° Les pseudobases ammoniums ou carbinols, incolores et dont les sels sont également incolores :

$$(H^2Az.\ C^6H^4)^2 = \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}} - \langle\quad\rangle - AzH^2.$$

3° Les bases imines ou anhydrides colorées, instantanément dégénérées par l'action des acides :

$$(H^2Az.\ C^6H^4)^2 = C = \langle\quad\rangle = AzH.$$

La tendance de l'oxygène hydroxylique à quitter l'atome d'azote pour se lier à un atome de carbone plus positif serait la cause de cette transposition. Chez les colorants de la série du triphénylméthane l'hydroxyle s'unit à l'atome de carbone situé en para, ce qui entraîne un changement dans l'arrangement des liaisons dans le noyau benzénique. En revanche, chez les bases azonium simples cette transformation n'est pas possible, tout au moins à l'état stable, à cause de la présence d'un atome de Az en para, ce qui entraînerait la formation d'un dérivé d'hydroxylamine. Ceci est le cas pour le bleu méthylène et la phénosafranine. Enfin la transposition semble pouvoir être intermédiaire, l'hydroxyle peut être totalement séparé de l'atome de Az ou éloigné sous forme d'eau par anhydrisation.

En résumé donc l'ensemble de ces études nous apprend que pour le cas de la teinture de la laine ou de la soie au moyen d'une solution incolore de rosaniline, les phénomènes qui se produisent ne se traduisent pas par une simple salification de la fibre, mais que les phénomènes qui déterminent la migration de la base incolore de l'eau à la fibre sont certainement de nature complexe et dépendent :

1° Des relations de constitution de la substance de la fibre ;

2° Des relations de constitution de la matière colorante ;

3° De l'osmose et de toutes les conditions qui influent sur elle.

La base incolore de rosaniline est donc capable de se transposer en présence de ces fibres en base ammonium, qui est absorbée par celles-ci, mais nous devons distinguer que la combinaison, dans ces conditions, est moins stable qu'avec les sels de rosaniline. Les intéressantes observations de M. Sisley peuvent donc trouver leur explication au moyen de cette transposition et prouvent en outre, en réalité, une certaine analogie, dans ce cas spécial, entre la manière de se comporter de l'alcool amylique solvant non miscible à l'eau, et la fibre.

En raison cependant des faits observés par M. Guehm, nous ne pouvons pas aller, comme le fait M. Sisley, à l'exclusivité, en condamnant toute réaction chimique entre la fibre et la matière colorante. Il paraît au contraire prouvé que plus une combinaison est stable, plus aussi la teinture est durable.

M. Gillet [1], d'autre part, a entrepris dans ces derniers temps des travaux très approfondis tendant à prouver les rapports chimiques des fibres textiles avec les matières colorantes. M. Gillet nous apporte de nombreuses déductions en faveur du rôle chimique de la fibre de la laine, en mettant en relations le caractère binaire :

$$X\langle\begin{matrix} AzH^2 \\ COOH \end{matrix}$$

de la laine avec les groupes salifiables des matières colorantes.

Nous sommes obligés de reconnaître que, tout en restant hypothéthiques, puisqu'il entre un facteur encore inconnu, celui de la constitution de la fibre, les déductions de M. Gillet, basées sur des faits, sont néanmoins très plausibles et peuvent nous donner une explication satisfaisante des différents cas de la teinture de la laine. Nous allons donc donner un bref résumé de ces travaux.

M. Gillet voit dans la teinture de la laine les trois phases suivantes :

1° Le mouillage de la fibre ; les différentes substances qui composent le bain y pénètrent avec une rapidité proportionnelle à leur coefficient de diffusion ;

2° La teinture proprement dite, soit la fixation de la matière colorante, le véritable processus chimique ;

3° L'enlèvement par diffusion des substances non combinées.

La teinture envisagée comme donnant une coloration durable serait le résultat de la combinaison chimique entre la matière colorante et le poil, ou plus exactement d'un produit X existant dans celui-ci. Les matières colorantes entreraient en réaction avec l'une ou toutes les substances

(1) R. G. M. C. — Mai 1899, p. 157. — Juin 1899, p. 180-190. — Juin 1900, p. 183. — Novembre 1900, p. 337. — Octobre 1900, p. 305.

actives de la vie, faisant partie du protoplasme et non avec la membrane cellulaire. Différentes observations paraissent confirmer cette manière de voir :

1° La proportion relativement faible de sels métalliques que la laine est capable de fixer ;

2° La proportion aussi faible de matières colorantes, que la laine est capable de fixer ;

3° Le fait qu'on a observé que les poils de moutons morts de certaines maladies, qui déterminent un changement de direction des produits assimilés, comme, par exemple, les laines appelées « jarres », et qui renferment moins de protoplasme, se teignent beaucoup moins bien que les laines provenant de moutons sains. Nous paraissons avoir un cas analogue dans le coton, en ce que nous appelons le « coton mort ». M. Gillet nous expose ensuite par de longs travaux les fonctions réactionnelles du produit X de la laine. Le fait que, par un mordançage au sulfate de cuivre par exemple, le bain devient acide, paraît prouver l'existence d'une quantité plus grande de fonctions acides que basiques.

En effet, la réaction simple :

$$2\left(A\begin{matrix}\diagup COOH \\ \diagdown AzH^2\end{matrix}\right) + CuSO^4 = \left(A\begin{matrix}\diagup COO \\ \diagdown AzH^2\end{matrix}\right)^2 Cu + H^2SO^4,$$

devrait donner un bain neutre, l'acide sulfurique neutralisant les fonctions basiques de la molécule, tandis que :

$$2\,A\begin{matrix}\diagup COOH \\ -COOH \\ \diagdown AzH^2\end{matrix} + 2\,CuSO^4 = 2\,A\begin{matrix}\diagup COO\diagdown \\ -COO\diagup \\ \diagdown AzH^2\end{matrix}\!Cu + 2\,H^2SO^4,$$

devrait être acide.

Pour ce qui est des couleurs, M. Gillet nous dit que les couleurs acides proprement dites (acide picrique, etc.) se fixent sans autre adjuvant sur les fibres animales, parce que ces couleurs sont suffisamment acides pour se combiner directement avec les fonctions basiques du produit X, de même que les couleurs fortement basiques seraient d'une basicité suffisante pour se combiner à la fonction acide. Contrairement à cela, les couleurs acides faibles (les couleurs à mordants en général) ne peuvent se combiner directement, d'une façon stable, et nous sommes obligés de neutraliser les fonctions acides de X ou augmenter sa basicité au moyen de sels métalliques, opération que nous appelons en teinture « mordançage ». M. Gillet nous démontre ensuite pourquoi il y a, dans beaucoup de cas (jaune diamant), différence entre le résultat du mordançage préalable et la teinture subséquente, ou de la teinture préalable et du traitement métallique ultérieur.

Dans le premier cas nous aurions :

$$A\begin{matrix}\diagup COO\ M \\ \diagdown AzH^2\ B\end{matrix}$$

où M est un métal et B une matière colorante acide faible.

Ici le mordançage n'aurait pour effet que de neutraliser les fonctions acides de la laine, afin de permettre à la matière colorante acide de se combiner avec la fonction basique de la fibre, tandis que, dans le second cas, nous aurions :

$$A\begin{matrix}\diagup COOH\ B.\ M \\ \diagdown AzH^2\end{matrix}$$

le métal ne pouvant pas se fixer aux fonctions acides de la fibre, se fixerait à celles du colorant. Dans cet ordre d'idées il ne paraît pas surprenant que des colorants acides teignant directement la fibre animale en bain acide, tels que par exemple les rouges drap G et 3 G extra, le violet formyle S 4B, etc., puissent, sans être des colorants à mordants proprement dits, subir après teinture une modification favorable à leur solidité par un traitement subséquent aux sels de métaux comme le chrome, etc., à la condition que le sel correspondant formé soit plus difficilement soluble, moins dissociable et par conséquent plus stable.

Cette seconde formule nous amène à une hypothèse dûe à M. Gillet, c'est celle de considérer les matières colorantes azoïques non comme couleurs acides, mais comme couleurs « basiques faibles » en leurs assignant la constitution quinonique.

$$R - \overset{\displaystyle H}{\overset{|}{Az}} - Az = [\text{noyau quinonique}] \quad \text{ou} \quad R - \overset{\displaystyle H}{\overset{|}{Az}} - Az = \langle\quad\rangle =$$

suivant la théorie de MM. Nietzki-Armstrong ; d'après M. Gillet les matières colorantes azoïques ne se fixeraient pas au moyen de leur fonction acide, mais au moyen de l'azote iminique faiblement basique. Cette manière de voir paraît très plausible et elle nous explique pourquoi l'acide libre

d'un colorant azoïque, comme le Ponceau cristal, ne teint pas et pourquoi il faut un excès d'un acide minéral. C'est que l'acide libre de la matière colorante n'est pas capable de réagir avec la fonction correspondante de X, mais bien avec le sulfate de X. On sait en effet que la laine absorbe l'acide minéral et qu'il est très difficile de lui enlever cet acide même par des lavages répétés.

Dans cet ordre d'idées, il ne paraît pas surprenant que des colorants acides teignant directement la fibre animale en bain acide, tels que, par exemple, les rouges drap G et 3 G extra, le violet formyle S 4 B, etc., puissent, sans être des colorants à mordants proprement dits, subir après teinture une modification favorable à leur solidité par un traitement subséquent aux sels de métaux comme le chrome, etc., à la condition que le sel correspondant formé soit plus difficilement soluble, moins dissociable et par conséquent plus stable.

Cette manière particulière de considérer le point d'attache des matières colorantes azoïques par leur supposée fonction basique faible, a fait naître une intéressante discussion avec M. Prud'homme [1], qui tout en étant un fervent partisan de la théorie chimique, voit la combinaison s'opérer par les fonctions acides des matières colorantes azoïques. M. Prud'homme, pour mettre en évidence les fonctions acides et basiques de la fibre, s'est servi de réactifs à fonction binaire, tels que, par exemple, l'acide salicylique et l'acétanilide dissous séparément dans l'alcool amylique, ou encore le phényle glycocolle ou l'acide anthranilique pour donner des propriétés simultanées basiques et acides. Ces réactifs devaient constituer une sorte de « fibre artificielle ». M. Prud'homme s'arrête au fait que le réactif salicylique amylique ne se colore pas dans le cas des colorants azoïques sulfonés acides, avec lesquels le réactif acétanilide amylique, au contraire, se colore toujours. Ce fait lui paraît suffisant pour admettre que les azoïques se fixent aux fonctions acides de la fibre, et non aux fonctions basiques iminiques. Cette preuve, cependant, n'est pas bien rigoureuse et M. Gillet la combat tout d'abord par l'objection très justifiée suivante : c'est de savoir pourquoi la teinture se fait d'autant plus facilement que le colorant renferme moins de groupes acides. Il semblerait, d'après M. Prud'homme, que la teinture se faisant à cause de l'acidité de la matière colorante, celle-ci devrait être d'autant plus rapide que l'acidité serait plus énergique. Si la réaction a lieu par les groupes sulfonés, comme le pense M. Prud'homme, l'alizarine S, par exemple, devrait s'unir instantanément avec la fibre et donner une couleur absolument solide à l'eau, puisque, dans ce colorant, la fonction acide est certainement supérieure à ce qu'elle est par exemple dans l'orangé de naphtol, ou le bleu carmin où nous observons en réalité le contraire. Mêmes remarques pour le bleu d'alizarine B B, qui renferme deux groupes sulfo.

En outre, il est, suivant la théorie de M. Prud'homme, impossible d'expliquer l'action des acides en teinture.

M. Gillet critique les réactifs de M. Prud'homme en ce que ces réactifs ne placent pas l'opérateur dans les conditions voulues pour établir une comparaison complète avec le poil de la laine ou avec le filament de la soie, en raison de la grande solubilité des dites substances dans l'eau.

Nous devons chercher, pour cet effet des substances à fonctions acides ou basiques ou possédant les deux à la fois, fonctions insolubles dans l'eau, formant avec les matières colorantes des combinaisons insolubles, sur lesquelles l'eau présente une action dissociante minima.

En dernier lieu, M. Jules Brandt [2] veut nous apporter une autre preuve à l'appui de la salification des colorants par les groupes sulfonés, en ce que le chromogène I, qui est le sel de soude de l'acide chromotropique :

OH OH

SO^3H — [naphtalène] — SO^3H

se fixe sur laine en bain acide et s'y laisse copuler.

L'observation de M. Brandt nous informe, en même temps, que cette teinture en acide chromotropique n'est rien moins que stable, qu'un savonnage moyen suffit pour enlever tout. Ce cas ne nous paraît par conséquent pas être une preuve directe à l'appui de sa thèse, et la fixation peu stable de cet acide par la fibre paraît-elle plutôt nous amener à la considérer comme une absorption purement mécanique ou physique. Rien ne prouve, en outre, que, dans la copulation subséquente, il n'y ait pas un changement d'attache ; tous les points observés dans la nature des azoïques, nous faisant admettre que ces corps doivent renfermer un hydrogène excessivement mobile pouvant, suivant les conditions, se déplacer du groupe phénolique ou aminique au groupe azoïque, en déterminant un changement dans l'arrangement des liaisons doubles.

Outre ces considérations générales, M. Gillet nous donne d'intéressants résultats sur l'action des acides minéraux dans la teinture de la laine et sur l'action du sulfate de soude suivant qu'il est employé en bain acide ou neutre.

La présence d'un acide minéral, ou le traitement antérieur de la laine par cet acide favorise la

(1) R. G. M. C. — Juin 1900, p. 189.
(2) R. G. M. C. — 1901, p. 2.

teinture avec certaines matières colorantes à fonctions simultanées acides et basiques. Cette action est d'autant plus marquée que la fonction basique est plus faible, de sorte que nous trouvons à un certain degré de basicité une action nulle de l'acide.

Avec les matières colorantes basiques énergiques, l'effet de l'acide est inverse et sera d'autant plus prononcé, que la basicité sera forte.

M. Gillet nous laisse prévoir que, quand nous connaîtrons exactement la valeur acide et basique des matières colorantes basiques faibles et la valeur basique des matières colorantes basiques fortes, nous pourrons établir une courbe pouvant représenter l'effet de l'acide en teinture, allant par exemple de l'effet positif maximum par une zone neutre, où l'effet serait nul, à l'effet négatif maximum.

Nous pouvons, dès à présent, établir la loi suivante :

L'action favorable de l'acide, au point de vue de la teinture de la laine, est en raison inverse de la basicité de la matière colorante.

Quant au rôle du sulfate de soude en teinture, celui-ci diffère avec les matières colorantes et suivant qu'il est employé seul ou en solution acide.

En solution neutre, il favorise la teinture des matières colorantes donnant une combinaison stable de la formule générale :

$$A\begin{cases} COOH.\ AzH - B - SO^3Na \\ AzH^2 \end{cases}$$

parce qu'il diminue l'action dissociante de l'eau sur le produit formé.

En solution acide, par contre, il favorise d'une façon générale l'unisson, parce qu'il empêche, jusqu'à un certain degré, l'acide minéral de se combiner au produit X de la fibre.

De tout ce que nous venons d'apprendre, nous sommes obligés de conclure que les phénomènes, qui contribuent à la coloration durable d'une fibre, doivent certainement être de nature plus compliquée qu'on ne l'envisageait jusqu'ici, et que la discussion effective devrait être remise jusqu'au moment où nous aurons un éclaircissement complet de la constitution des fibres. Néanmoins, nous sommes forcés de remarquer que, dans toute teinture, il y a certainement d'abord une action absorbante purement physique, dépendant de la constitution cellulo-membraneuse de la fibre, action qui ensuite a besoin du concours de la combinaison chimique, si nous voulons obtenir une teinture satisfaisante. Dans les trois théories décrites ci-dessus, nous avons certainement les bases nécessaires pour donner une explication suffisante des phénomènes de la teinture, à la condition de ne pas être exclusif, comme la plupart des partisans de théories, car ni l'une ni l'autre ne saurait seule nous satisfaire.

Les nouvelles théories chimiques sur l'état moléculaire des corps en solutions aqueuses (théorie des ions) ont certainement aussi leur signification et leur importance dans les phénomènes de la teinture.

La réaction chimique ne fait plus aujourd'hui aucun doute et se confirme de jour en jour plus par de nombreuses observations. Il n'y a, en réalité, discussion, dans certains cas, que quant à la manière dont se ferait cette combinaison.

L'affinité chimique de la laine se démontre indirectement par le fait qu'on peut, au moyen d'un traitement approprié, l'affaiblir et même la supprimer. En traitant (1) la laine successivement par une solution tannique et ensuite par celle d'un sel métallique, comme le chlorure stanneux, on peut annihiler complètement les groupes réactibles de cette fibre et annuler ainsi toute affinité pour des matières colorantes azoïques.

Citons quelques cas qui nous font, sans aucun doute, conclure à la fonction réactionnelle chimique de la fibre. Il nous suffit, par exemple, de changer la nature chimique des fibres animales par l'action des alcalis ou des acides, pour provoquer un changement, dans les effets tinctoriaux, tel qu'il ne nous laisse aucun doute sur la question de savoir que c'est la constitution chimique de la fibre qui influe essentiellement sur l'effet produit. M. Prud'homme (2) dans d'intéressantes études nous a montré l'action des acides et des alcalis sur la fibre de la laine, mais disons de suite que, suivant M. Gillet, ses observations sont entachées d'inexactitudes, vu qu'elles doivent être ramenées à l'action pure et simple des acides et des alcalis et, accessoirement, aux impuretés contenues dans les substances commerciales, telles que le bisulfite, l'eau oxygénée etc. qui contiennent des quantités notables de silicates ou de sels d'alumine, dont les moindres traces ont leur importance dans la teinture des matières colorantes basiques.

Citons aussi le chlorage de la laine, encore inexpliqué, mais dont nous remarquons de prime abord le résultat par suite d'une plus grande et surtout plus facile pénétrabilité de la laine, phénomène qui doit contribuer, pour sa part, à une teinture plus facile et plus rapide.

---

(1) Brevet français n° 305233 du 8 novembre 1900. Comp. Parisienne de couleurs d'aniline. — (2) R. G. M. C. — 1898. — (3) *Bull. Soc. Ind.*, Rouen (10) 5, 416 ; (11) 2, 169.

Cette particularité a son analogue, sous différents points de vue, dans les effets du mercérisage du coton.

Quant à la fibre du coton, les effets dépendant de la constitution de cette fibre sont encore plus surprenants.

Nous savons par exemple, qu'en général, les celluloses non altérées n'ont que peu ou point d'affinités pour la plupart des classes de matières colorantes, que le nombre des colorants qui teignent directement cette substance, tout en étant plus considérables et plus variés qu'autrefois, en est encore restreint.

Contrairement à la cellulose typique, les ligno-celluloses naturelles se distinguent par leurs affinités multiples et se rapprochent par ce fait des fibres animales.

Mais nous savons aussi produire artificiellement des modifications chimiques des celluloses déterminant considérablement leurs affinités pour les colorants.

M. Witz (1) nous a montré que les oxycelluloses possèdent, d'une part, plus d'affinités pour les matières colorantes basiques, telles que le bleu méthylène, le violet d'Hofmann, le vert malachite, la safranine, la fuchsine, le brun Bismark et, d'autre part, moins d'affinités pour les colorants d'un caractère plus acide, comme le bleu de diphénylamine sulfoné, les bleus induline sulfonés, le carmin d'indigo, l'orangé de tropéoline, l'éosine, etc. Ces observations nous suggèrent immédiatement que, vu que les facteurs de structure restent tels, les variations tinctoriales ne peuvent dépendre que de la constitution, que l'effet obtenu doit être de nature chimique dans le sens le plus étroit du mot.

D'autres phénomènes plus spéciaux, tendant à nous révéler l'état moléculaire des colorants dans la fibre, doivent exciter à un haut point notre curiosité.

Parmi les colorants qui teignent directement le coton, prenons la primuline, dont la combinaison avec la fibre est assez stable pour pouvoir être diazotée pour ainsi dire quantitativement sur cette fibre. Les combinaisons ultérieures de ce diazo avec les phénols ou les amines nous fournissent des couleurs appelées « in-grain ».

Mais l'observation qui nous intéresse le plus dans ce phénomène est le fait, que la diazoprimuline se trouve, sur la fibre, dans un état tout particulier, tellement sensible à la lumière solaire, qu'une courte exposition à la lumière suffit pour la décomposer entièrement sous dégagement d'azote, observation qui est la base du procédé diazotypique d'impression photographique de Green, Cross et Bevan (2).

Nous sommes surpris de la grande sensibilité de ce dérivé diazoïque préparé sur une base de cellulose, comparativement à sa stabilité relative à l'état libre. La seule explication plausible que nous puissions en donner est, en considérant ce produit comme à l'état d'une dissolution dissociée dans la cellulose colloïde ; la diazoprimuline étant désagrégée moléculairement, se trouverait plus accessible à l'action décomposante de la lumière.

Nous remarquons un cas analogue, mais moins prononcé, dans la moins grande solidité à la lumière des colorants directs sur coton mercérisé.

Une réaction chimique encore plus spécifique est celle des ligno-celluloses capables d'absorber les cyanures bleus de leurs solutions de ferricyanures ferriques.

Cette réaction n'est, d'après les travaux de MM. Cross et Bevan, ni la résultante d'une oxydation superficielle de la fibre, ayant pour résultat la réduction de l'oxyde ferrique, ni altérée par la présence de puissants agents d'oxydation, et ne repose pas non plus sur l'action de l'oxyde ferrique ou de l'acide ferricyanhydrique, qui n'ont que peu d'action dans leurs autres composés. Il paraît probable d'après MM. Cross et Bevan, que la ligno-cellulose absorbe d'abord le ferricyanure ferrique tel quel (ce qui présente plutôt les caractères d'une réaction physique) et redistribue ensuite les groupes constituants de façon que l'oxyde ferrique se désoxyde et forme du ferroso-ferricyanure bleu. La constitution des groupes caractéristiques de la ligno-cellulose serait la cause de ce second effet.

Rattachons à cette action sélective des ligno-celluloses la teinture directe du coton ordinaire par des mélanges de produits, composés d'extraits de bois de teinture, d'un ou de plusieurs sels métalliques, servant de mordants et le tout maintenu en dissolution au moyen d'oxalates acides, à un certain degré d'acidité. Dans ce cas aussi, le coton paraît savoir grouper les constituants de façon à favoriser la formation de laques insolubles dans la fibre.

Nous voyons, par ces quelques exemples, que la discussion détaillée des phénomènes de la teinture exige la considération de nombreux et compliqués facteurs qu'il serait prématuré de généraliser et qu'il y aura encore bien des recherches à faire, pour arriver à une théorie uniforme des procédés de teinture.

---

(1) R. G. M. C. — Juin 1898, p. 209.
(2) *Berichte*, 23, 3131.

NOUVEAUX EMPLOIS DE POUZZOLANES

Par **M. E. Leduc**.

Dans ces derniers temps il a été publié plusieurs études sur l'emploi des mortiers de ciment portland additionné de pouzzolane, études auxquelles les intéressés n'ont peut-être pas fait l'accueil qu'elles méritaient.

L'emploi des mortiers de chaux grasse additionnée de pouzzolane était connu dans l'antiquité, et nous n'apprendrons rien de nouveau en rappelant que Vitruve, architecte d'Auguste, en décrit les propriétés en termes enthousiastes.

Depuis les découvertes de Vicat concernant la fabrication de la chaux hydraulique artificielle, la classification des calcaires, etc., découvertes qui amenèrent la fabrication du portland artificiel mise au point par le chimiste Demarle, les pouzzolanes s'éliminèrent peu à peu des chantiers, laissant la place aux nouveaux venus. Actuellement les mortiers de chaux grasse et de pouzzolane ne sont plus guère employés que dans les pays où cette matière est à très bon compte et pour des ouvrages particuliers. Les nouveaux emplois de pouzzolanes sont donc autres, et basés sur des observations différentes que celles qui ont amené l'emploi des anciens mortiers.

Si on examine de près la cassure d'un bloc de ciment pur, durci dans l'eau ou à l'air, on distingue très nettement, se groupant de préférence dans les vides laissés par les bulles d'air, et tapissant les parois de ces petites géodes, des cristaux d'hydrate de chaux. Ces cristaux proviennent de la prise même du ciment. On sait, en effet, que, sous l'influence de l'eau de gâchage, la partie active du ciment composée principalement par le silicate SiO^2 3 CaO se dédouble en silicate moins basique et en CaO qui vient cristalliser sous forme d'hydrate de chaux dans les pores du mortier.

Plusieurs expérimentateurs ont essayé de doser la proportion de chaux mise en liberté. M. Liamin s'est servi de solution lourde d'iodure de méthylène, en séparant l'hydrate de chaux par décantation, M. Rebuffat a employé l'action bien connue du sucre, etc. Les résultats manquent encore de précision, et sont différents suivant les méthodes employées. En admettant la proportion de 25 % CaO, on ne doit pas trop s'éloigner de la vérité.

Il semble qu'on peut établir immédiatement un rapprochement entre cette constatation et la manière d'employer la pouzzolane dans les mortiers de chaux grasse.

Si on obtient déjà des résultats excellents, notamment au point de vue de la décomposition par l'eau de mer, par l'emploi des mortiers de chaux grasse et de pouzzolane, il doit en être de même si, dans les pores des mortiers de ciment portland, on forme par une addition de pouzzolane, et aux dépens de la chaux mise en liberté par le durcissement, un nouveau ciment pouzzolanique ; ce nouveau ciment, éminemment propre à la résistance de l'eau de mer, doit venir augmenter d'autant celle du portland proprement dit, ainsi que la résistance aux efforts mécaniques. C'est en effet ce que l'expérience directe démontre.

Si nous considérons un bloc de mortier durci, nous constatons qu'il est composé de silicates, de sable et d'autres corps stables ou inertes, de chaux hydratée et d'aluminates plus ou moins instables et de vides. Si ce mortier est plongé dans de l'eau de mer, cette eau va remplir peu à peu les cavités du ciment, et par simple échange moléculaire entre l'acide sulfurique du sulfate de magnésie, de l'eau et la chaux émise par le ciment il va se former du sulfate de chaux, puis, par réaction avec les aluminates peu stables, du sulfo-aluminate de chaux et de la magnésie. Le chlorure de magnésium formera du chlorure de calcium, et comme avec le sulfate, il se précipitera de la magnésie.

De tous ces corps, le plus dangereux, et de beaucoup, est le sulfo-aluminate, dont les propriétés ont été mises en lumière par M. Candlot. M. Michaëlis lui a, le premier, donné comme formule :

$$Al^2O^3\ 3CaO + 3(SO^3CaO) + 30HO$$

Cristallisant sous une forme volumineuse, ce sel amène promptement la séparation des grains de mortier.

Pour empêcher la désagrégation d'avoir lieu, on peut employer plusieurs moyens :

1° Faire des blocs assez compacts pour que l'eau ne puisse pénétrer à l'intérieur ;

2° Carbonater les faces extérieures des blocs pour obtenir le même résultat que par la première méthode ;

3° Employer des ciments ne contenant pas d'alumine ;

4° Engager la chaux mise en liberté par le phénomène de la prise dans une combinaison stable pour l'empêcher de se transformer en sulfate de chaux au contact de l'eau de mer.

Les deux premiers moyens ne sont que des palliatifs et doivent être mis de côté sans pour cela en nier les mérites, puisqu'ils sont actuellement les seuls employés. Le troisième est subordonné à la nature même qui en général, dans les calcaires a associé l'alumine à la silice. Reste donc le quatrième.

Cette méthode, préconisée par le docteur Michaëlis, consiste à employer des mélanges de ciment et de pouzzolane au lieu de ciment seul. Sous l'effet de l'eau de gâchage, le ciment entre en réaction, met en liberté une certaine proportion de chaux qui vient se combiner avec la silice de la pouzzolane pour former, comme nous l'avons déjà dit, un second ciment dans le mortier.

Ce qui démontre bien que la chaux mise en liberté entre en combinaison avec la pouzzolane, c'est que si on soumet à l'eau sucrée deux mortiers, l'un de ciment non additionné de matière pouzzolanique, l'autre additionné de pouzzolane, le premier abandonne au réactif une proportion de chaux plus élevée que le second.

Plus récemment et à la suite des expériences du docteur Michaëlis, MM. Féret, dans deux notes présentées aux Congrès de Boulogne-sur-Mer et de Paris, et H. Le Chatelier, dans un mémoire lu à ce dernier Congrès, se sont attachés à montrer l'heureux résultat de l'addition de pouzzolane aux mortiers. M. Féret notamment a étudié un grand nombre de pouzzolanes.

Une matière qui, en France, se présente immédiatement pour cet emploi, est la gaize qui a donné de bons résultats, notamment dans les essais à la mer.

Cette matière, dont une étude très complète a été faite par M. L. Cayeux, publiée dans les mémoires de la société géologique du Nord, est une roche tendre, gris jaunâtre, légère, résultant de la décomposition des spongiaires, très riche en silice ; elle se trouve en abondance en Belgique, en France, principalement dans les Ardennes et dans le Cher et l'Yonne, mais en moins grande quantité.

La composition de cette roche est très variable ; elle varie dans le même gisement.

De différentes analyses faites ou citées par M. Cayeux, la composition varie comme suit :

	Minimum	Maximum		Minimum	Maximum
SiO^2 soluble dans la potasse	2,60	60,50	Fe^2O^3	1,20	7,20
SiO^2 insoluble	14,25	80,00	CaO	Néant	27,50
Al^2O^3	Néant	14,73	Perte au feu	1,00	21,60

Cette pouzzolane, dont Vicat parlait déjà en 1845, existe en abondance et mérite qu'on l'examine de plus près qu'on ne l'a fait jusqu'à présent.

Une autre matière pouzzolanique, résidu de la fabrication du fer, est le laitier de haut fourneau granulé avec lequel on fabrique le ciment de laitier. Cette matière convient surtout pour les travaux à l'eau douce.

M. Séret a publié quelques résultats dont ceux résumés dans les tableaux ci après. Ils font voir nettement l'heureuse influence de l'addition de ces matières, à un point tel que les mortiers dont la pouzzolane est remplacée par une même quantité de ciment, plus riches par conséquent, donnent néanmoins des résultats inférieurs.

Les fabricants de chaux hydraulique trouveraient également dans l'emploi des pouzzolanes une amélioration de leurs produits. On peut considérer les chaux hydrauliques comme des mélanges intimes de ciment et de chaux grasse en proportion d'autant plus élevée que la chaux est moins hydraulique.

Par la composition même de la chaux, on fait donc entrer dans les mortiers de chaux hydraulique une certaine proportion de matière inerte sous forme de chaux grasse, qu'il est facile de transformer en matière active en ajoutant une certaine proportion de pouzzolane, gaize, laitier granulé ou autre.

Cette addition de pouzzolane n'a qu'un léger inconvénient, c'est que, pendant les premiers jours du durcissement, la formation du ciment pouzzolamique par l'action de la silice de la pouzzolane sur la chaux provenant du Portland est assez lente, en sorte que, pendant quelque temps, la pouzzolane reste à peu près inerte et le mortier a une résistance moindre que s'il était composé entièrement de ciment.

Cet inconvénient ne se présente pas dans les mortiers de chaux hydraulique. Là, en effet, la pouzzolane trouve immédiatement de la chaux pour se combiner, et son action bienfaisante a lieu immédiatement.

Certains industriels ont craint que l'addition de pouzzolane dans les mortiers n'entraîne une perte sèche pour l'industrie du ciment. C'est, selon nous, une erreur. D'abord on n'arrête pas le progrès, c'est aux hommes d'initiative à le suivre et c'est folie que de vouloir l'enrayer ; ensuite, les mortiers pouzzolaniques revenant à meilleur compte, il s'ensuivra qu'on emploiera du ciment là où on se servait d'autres matériaux.

	Résistance à la compression par cm² après conservation d'un an dans l'eau de mer			Résistance à la compression par cm² après conservation d'un an dans l'eau de mer	
	Mortier maigre	Mortier riche		Mortier maigre	Mortier riche
Ciment sans addition	40 kilogr.	171 kilogr.	Pouzzolane de Nebraska (Etats-Unis)	33 kilogr.	176 kilogr.
Grès siliceux	20 »	92 »	Gaize crue	38 »	184 »
Pouzzolane du Velay	29 »	112 »	Terre de Santorin	41 »	218 »
Trass.	35 »	150 »	Pouzzolane artificielle	51 »	230 »
Laitier non trempé	35 »	125 »	Laitier trempé (granulé) . . .	51 »	197 »
Briques	27 »	206 »	Autre laitier trempé (granulé).	56 »	257 »
Gaize légèrement turréfiée . .	29 »	187 »	Autre laitier trempé (granulé) .	60 »	273 »
Pouzzolane de Bacali	40 »	170 »			
Pouzzolane de Rome	43 »	184 »			

DOSAGE DU SOUFRE DANS LA PYRITE DE FER

Par **M. R. Auzenat.**

La méthode de Lunge, généralement adoptée par l'industrie de l'acide sulfurique pour le dosage du soufre dans la pyrite de fer, a été à plusieurs reprises remaniée par son auteur, de façon à concilier dans la plus large mesure l'exactitude avec la rapidité de l'analyse.

Actuellement, lorsque l'effervescence produite par l'attaque à l'eau régale s'est calmée, on évapore presque à siccité à 105-110° au bain d'huile ou au bain de sable pour chasser l'acide nitrique ; Lunge a conseillé l'emploi du bain-marie, mais avec celui-ci il y a une perte de temps considérable. Dans l'oxydation directe du bisulfure de fer, un quart du soufre reste à l'état d'acide sulfurique libre ; la présence de celui-ci exige donc que l'évaporation soit faite avec soin pour ne pas dépasser le point où la tension de vapeur cesse d'être négligeable, sans toutefois laisser de l'acide nitrique qui solubiliserait une partie du sulfate de baryte.

Pour éviter cette surveillance de l'évaporation, tout en écartant les causes d'erreur, il suffit d'opérer de la façon suivante : dans un petit ballon de 200 centimètres cubes on met environ un demi-gramme pesé au 1/10 de milligramme de pyrite porphyrisée et séchée à 100°, puis on ajoute successivement 20 centimètres cubes d'une solution de chlorure de sodium à 10 %, 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 22 et 10 centimètres cubes d'acide nitrique à 48. Le ballon étant incliné, on attend que l'effervescence se soit calmée et évapore au bain d'huile muni d'un régulateur de température. Dans ces conditions, il n'y a plus d'acide sulfurique libre et l'évaporation peut être poussée à 120° jusqu'à siccité sans que l'on ait une perte à redouter. Des dosages comparatifs effectués avec cette méthode et celle du bain-marie ont montré que, sans rien sacrifier de l'exactitude, il est possible de gagner plusieurs heures sur la durée de l'analyse.

Par contre, il est imprudent de ne filtrer le sulfate de baryte qu'une demi-heure après la précipitation, ainsi que Lunge l'indique ; dans tous les cas où cela a été essayé, le liquide filtré s'est troublé au bout de quelque temps. Un repos de 6 heures doit être considéré comme la limite raisonnable au-dessous de laquelle on ne doit pas descendre.

MÉTALLURGIE

Les carbures de calcium et de silicium employés à la réduction d'oxydes métalliques, de sels et de minerais.

Par **M. B. Neuman.**

(*Chemiker Zeitung*, vol. 24, p. 1013.)

Les propriétés réductrices du carbure de calcium sur les oxydes ont été très étudiées depuis quelques années.

En 1897, Warren [1] avait publié quelques petites notices sur les propriétés réductrices du carbure de calcium vis à vis de certains oxydes. En chauffant, dans un creuset en terre réfractaire et au rouge, un excès d'oxyde de plomb et de carbure de calcium, la masse devient fortement lumineuse et donne naissance à du plomb et à de l'oxyde de calcium. En présence d'un excès de carbure, le culot de plomb contient du calcium métallique, et l'alliage obtenu est cassant. Il avait réduit aussi, à des températures plus élevées, les oxydes stannique, cuivrique et ferrique, de même que les oxydes de manganèse, de nickel, de cobalt, de chrome, de molybdène et de tungstène ; tous les métaux paraissent avoir contenu du calcium, le cuivre aurait même eu une teneur de près de 1 $^0/_0$ de ce métal. Lors de sa première conférence, en 1898, sur son procédé de réduction à l'aluminium, Th. Goldschmidt [2] avait fait remarquer que l'aluminium se laissait remplacer, *en une certaine mesure*, par le carbure de calcium, mais il ne cite aucune donnée expérimentale à l'appui. Fröhlick [3], au contraire, avait fait, en 1899, des communications sur des réductions opérées à l'aide de carbure de calcium, et, autant qu'on puisse déduire du court résumé publié, il s'agissait également de la réduction d'oxydes. Il avait préparé du cuivre et des alliages de cuivre, du plomb-zinc (à l'aide de minerais mixtes), du ferronickel (à l'aide de pyrite nickelifère grillée), du plomb (à l'aide de galène grillée).

Pendant que Warren et Fröhlick réduisaient uniquement des oxydes, j'avais fait, pendant l'hiver 1899-1900, un certain nombre d'essais, embrassant également la réduction d'autres combinaisons métalliques que les oxydes. La réduction d'oxydes métalliques se laisse représenter de la manière suivante :

$$3\overset{\mathrm{I}}{M}{}^2O + CaC^2 = CaO + 3\overset{\mathrm{I}}{M}{}^2 + 2CO.$$

Dans cette équation, M désigne un métal monovalent. Une réduction de ce genre se laisse opérer facilement en mettant, par exemple, un mélange d'oxyde cuivrique et de carbure de calcium finement trituré (dans la proportion de $3\,CuO + CaC^2$) dans un fort tube en verre, ayant la forme d'un tube à réactifs, et chauffant la masse dans la flamme d'un bec de Bunsen. Brusquement, le mélange commence à devenir incandescent, à un endroit particulièrement chaud, et l'oxyde de carbone formé, s'enflamme à l'extrémité ouverte du tube.

Quelquefois on peut constater la présence d'un miroir de cuivre et on observe toujours, en enlevant la masse du tube, de tout petits grains de cuivre réduit, qui souillés par des particules de charbon, ne peuvent se concentrer en un bouton. Cet essai peut être fait également avec l'oxyde de plomb et l'oxyde de mercure.

Mais les essais dont il va être question ont été opérés dans un creuset en terre réfractaire, chauffé dans un four à gaz.

L'essai dans le petit tube permet de tirer les conclusions suivantes. L'action du carbure sur l'oxyde ne commence qu'à une température élevée ; la chaleur mise en liberté est suffisante pour déterminer la fusion du cuivre, mais ne suffit pas pour le liquéfier assez, pour qu'il puisse s'agglomérer. On voit aussi que l'oxyde de calcium formé, qui ne perd son état solide qu'à la chaleur du four électrique, empêche la formation d'un bouton métallique, de sorte qu'on est obligé de se servir de fondants en s'aidant d'une température de chauffe plus élevée, ou bien on doit avoir recours à des combinaisons de calcium plus fusibles, c'est-à-dire partir d'autres combinaisons métalliques. On doit donc admettre que les réductions décrites par Warren, du moins en ce qui concerne certainement le manganèse, le chrome, le tungstène et le molybdène, avaient eu pour résultat la formation de petits grains, et non d'un bouton.

Fröhlick, au contraire, avait montré, lors de sa conférence, des échantillons de métaux, autant que je sache. Moi aussi, j'ai préparé une série de régules de métaux, à l'aide d'oxydes, et cela notamment pour étudier la réduction de minerais grillés.

Je reviendrai dans la suite sur ces essais. Il n'est pas bien nécessaire d'appuyer particulièrement sur le fait qu'on peut obtenir des alliages métalliques, en réduisant des mélanges d'oxydes déterminés par le carbure de calcium. Des combinaisons de calcium plus fusibles sont représentées par les sels halogènes, dont le point de fusion est situé au-dessous de 1000°, savoir : chlorure P. F. 723°; bromure P. F. 680 ; iodure P. F. 631 ; fluorure P. F. 902. Au point de vue pratique, ce n'est que le chlorure qui présente de l'importance, et, jusqu'à un certain point, le fluorure, en ce sens qu'il est employé comme fondant.

(1) *Chem. Ztg. Repert.*, 1897, 9 ; *Chem. News*, 1897, 2.
(2) *Zeitschr. Elektrochem.*, 1898, 494.
(3) *Acetylen*, 1899, 312.

Parmi toutes les combinaisons, les chlorures se réduisent de la manière la plus élégante et la plus facile. Pour brûler le carbone, il faut additionner le chlorure à réduire de l'oxyde du même métal et d'un autre métal, et on obtient ainsi, à volonté, soit un métal, soit un alliage.

La réaction a lieu d'après le schéma suivant :

$$2\overset{I}{M}{}^2O + 2\overset{I}{M}Cl + CaC^2 = 3\overset{I}{M}{}^2 + CaCl^2 + 2CO.$$

On peut encore faire intervenir, comme fondant, le chlorure de sodium ou le fluorure sodico-potassique plus facilement fusible. De cette manière, on peut préparer facilement des quantités assez fortes de cuivre ou de plomb, par exemple, en partant d'un mélange de chlorure et d'oxyde.

La réduction du chlorure stannique, de même que celle du chlorure stanneux, fournit un bouton métallique, il est vrai, mais la plus grande partie de métal se scorifie ou se consume, en même temps. Le zinc est évidemment encore moins facile à obtenir en quantités quelque peu notables, parce que la plus grande portion se volatilise — la flamme le montre clairement, — tandis qu'on ne retrouve, au fond du creuset, que quelques rares globules de zinc disséminés dans la masse fondue d'un bleu-grisâtre. De même je n'ai pas réussi à obtenir un bouton de fer. Le chrome et le manganèse peuvent être obtenus sous forme de petits globules blancs, au moyen de chlorures déshydratés, mais ces globules ne se réunissent point. On obtient, au contraire, un très beau bouton de nickel, si on prend soin de bien déshydrater le chlorure au préalable. Le mercure donne, dans le tube de verre, un miroir et des gouttelettes métalliques, et le chlorure d'argent se laisse très facilement réduire dans le creuset. Aussi peut-on régénérer, très aisément, de cette manière, les résidus d'argent, en y incorporant la quantité voulue d'oxyde de plomb ; on obtient un bouton de plomb argentifère, dont on peut faire directement la coupellation. Lorsqu'il s'agit de la préparation d'alliagés, il est indifférent de prendre, pour le bronze par exemple, le chlorure cuivrique et l'étain ou l'oxyde cuivrique et le chlorure stanneux (ou stannique). Je suis parvenu à préparer de cette manière, du laiton à teneur en zinc variable, mais, dans le cas de laitons riches en zinc, une grande partie de ce métal disparaît. On peut également préparer, sans difficulté, de l'alliage triple (cuivre, nickel, zinc). Mais il faut observer que, pour opérer la réduction de chlorures, ces sels doivent être réellement anhydres, de peur que le carburé ne se décompose, déjà dans le mélange froid, avec dégagement d'acétylène.

En remplaçant une partie de chlorure métallique par le chlorure de sodium, on devrait obtenir un alliage de sodium. Le sodium est effectivement réduit, comme le montrent les essais : des globules de sodium montent constamment à la surface de la masse fondue et brûlent à l'air.

La réaction est représentée par l'équation suivante :

$$4\overset{I}{M}{}^2O + 2\overset{I}{M}Cl + 2NaCl + 2CaC^2 = 5\overset{I}{M}{}^2 + Na^2 + 2CaCl^2 + 4CO.$$

Je n'ai trouvé qus des traces de sodium dans la plupart des métaux. Pour obtenir un plomb-sodium riche, j'ai préparé le mélange d'après la formule

$$2NaCl + 2PbO + CaC^2 = Na^2 + Pb^2 + CaCl^2 + 2CO,$$

mais je n'ai pu jamais empêcher la combustion de la plus grande partie de sodium.

D'autres essais avaient porté sur la réduction de sulfates.

Ici, il y a formation de sulfate de calcium qui empêche l'agglomération des globules métalliques produits. Dans quelques cas, on peut arriver au but, par l'addition de spath fluor ou de carbonate de sodium, même de silicate de sodium moulu, mais, dans ce dernier cas, il y a formation directe des silicates correspondants. La réaction a lieu d'après le schéma suivant :

$$\overset{I}{M}{}^2SO^4 + 2\overset{I}{M}{}^2O + CaC^2 = 3\overset{I}{M}{}^2 + CaSO^4 + 2CO.$$

Un mélange de sulfate de cuivre anhydre et d'oxyde cuivrique fournit facilement un bouton métallique, à haute température en présence de spath fluor, par exemple. Si on veut opérer la réduction du sulfate, sans addition d'oxyde, on trouve au fond du creuset du sulfure de cuivre fondu.

Cependant les sulfates se prêtent moins bien à la réduction que les chlorures. Les sulfates de nickel et de plomb se réduisent bien ; il a été impossible d'obtenir un bouton de fer, de chrome et de manganèse, et les mélanges de sulfate de cuivre et d'oxyde stannique, de sulfate de zinc et d'oxyde cuivrique, donnent des résultats fort médiocres.

La réduction de carbonates réussit également, dans certaines conditions :

$$\overset{I}{M}{}^2CO^3 + 2\overset{I}{M}{}^2O + CaC^2 = 3\overset{I}{M}{}^2 + CaCO^3 + 2CO.$$

La cérusite se laisse réduire très facilement, de cette manière, et il en est de même du carbonate basique du commerce. Le carbonate de cuivre du commerce, de même que la malachite, ont été soumis à la réduction, et celle-ci réussit très bien, en présence d'un fondant :

$$CuCO^3 + Cu(OH)^2 + CaC^2 = 2Cu + CaO + H^2O + 3CO.$$

J'ai également soumis à la réduction les oxydes d'autres métaux. La bornite grillée avait fourni, par suite de sa forte teneur en fer, une sorte de cuivre noir ; le mélange calciné (PbS + ZnS) a de même fourni un alliage cristallin, cassant. La stannite, la calamine brute et calcinée n'ont donné que des résultats médiocres, au point de vue du rendement. Les résultats des essais faits avec le minerai de cuivre et la stannite ont fourni des résultats peu satisfaisants, probablement à cause de la forte teneur en fer ; ils étaient meilleurs avec le minerai de cuivre et la calamine. La réduction de la molybdénite n'a produit

que de minimes globules métalliques, et celle du fer spathique, de l'hématite et de la garniérite (silicate de nickel et de magnésium) n'a pas réussi.

Des réductions semblables peuvent également être opérées au moyen d'autres carbures. J'ai fait, à ce sujet, quelques essais avec le carborundum (carbure de silicium), et ces essais montrent qu'on peut obtenir des métaux, selon la formule :

$$SiC + 3\,CuO = SiO^2 + CO + 3\,Cu$$

Mais il faut ajouter une quantité suffisante de carbonate de sodium (fondant), de peur qu'on n'obtienne que des masses boursouflées, le métal ne parvenant pas à s'agglomérer.

Si on considère le côté pratique de ces réductions au moyen de carbures, et tout particulièrement de carbures de calcium (les autres carbures ne conviennent pas en raison de leur prix élevé), on voit immédiatement, sans qu'il soit nécessaire d'avoir recours au calcul thermochimique, que ces réductions ne se prêtent guère à une application industrielle, en dépit du bas prix actuel du carbure. Ce sont uniquement les oxydes et les chlorures qui pourraient être employés ; or, la déshydratation complète de ces derniers entraîne des frais considérables, et avec les oxydes, c'est-à-dire des minerais grillés, la réduction se fait également sentir sur tous les autres métaux étrangers. Il s'en suit que la réduction à l'aide du charbon est bien moins coûteuse, pour les métaux ordinaires, et on donnera la préférence à l'élégante méthode de réduction par l'aluminium, pour les métaux précieux, méthode qui ne nécessite aucun chauffage externe, comme le procédé décrit plus haut.

Fröhlick avait admis que la réduction d'une tonne de cuivre nécessite environ 1/10-1/4 tonne de carbure de calcium, mais, selon les formules indiquées plus haut, 1000 kilogrammes de cuivre exigent au moins 342 kilogrammes de carbure, quantité qui devra nécessairement être dépassée, le carbure du commerce ne renfermant jamais 100 $^0/_0$ de matière active.

Sur la réduction au moyen de carbure de calcium.

Par **Fr. v. Kügelgen**

(*Chemiker Zeitung*, vol. XXIV, p. 1060.)

C'est avec le plus grand intérêt que j'ai lu l'article de Neumann (1), et je ne puis m'empêcher de présenter quelques observations à ce sujet.

Je suis à même de pouvoir confirmer la plus grande partie des résultats obtenus par Neumann, mais je dois ajouter qu'on avait également décrit la réduction, au moyen de carbure de calcium, de combinaisons métalliques autres que les oxydes. C'est ainsi que Tarngi (2) avait communiqué que le chlorure, le phosphate, le sulfate et le borate de cuivre se laissent réduire par le carbure de calcium, de même que les combinaisons correspondantes de plomb. D'autre part, Geelmyden (3) avait prouvé qu'on peut réduire, à la faveur de la chaleur du four électrique, non seulement l'anhydride borique, mais aussi différents sulfures.

Comme Neumann, j'avais constaté que ce sont les chlorures qui subissent le plus facilement et le plus complètement la réduction. La chaleur mise en liberté est généralement si forte, qu'il suffit d'amorcer la réduction en une place, comme cela a lieu avec le procédé de Goldschmidt. Lorsqu'il s'agit de chlorure de plomb et de chlorure cuivrique, par exemple, il suffit d'allumer le mélange de chlorure et de carbure avec une allumette. La réaction, accompagnée de phénomènes lumineux, se propage de proche en proche, et, en employant de petites quantités de matières (environ 50 grammes de chlorure), elle est presque aussitôt terminée. Dans mes essais, le fond du creuset était garni d'un petit bouton métallique, tandis que le restant de métal réduit, sous forme de petits globules, se trouvait disséminé dans la scorie. Dans le cas de métaux plus difficilement fusibles (nickel, par exemple), il a été impossible d'obtenir un bouton métallique. C'est la mise en liberté de carbone qui empêche l'agrégation du métal réduit sous forme d'un bouton métallique. Le phénomène est exprimé par la formule suivante :

$$2\,\overset{I}{M}Cl + CaC^2 = 2\,\overset{I}{M} + CaCl^2 + C^2.$$

Le carbure mis en liberté rend la scorie qui se forme réfractaire et empêche ainsi l'agrégation du métal réduit. Il convient de chercher, ce que Neumann avait fait du reste, à détruire le carbone par l'oxyde du même métal. La maison Siemens et Haslke avait montré, à l'Exposition de Paris, des métaux et des alliages, produits, de cette manière, à l'aide d'un mélange de chlorure et d'oxydes. On obtient ainsi une scorie bien fluide et un bouton métallique. A mon avis, la réaction n'a pas lieu suivant la formule indiquée par Neumann

$$\mathbf{2}\,\overset{I}{M}{}^2O + 2\,\overset{I}{M}Cl + CaC^2 = 3\,\overset{I}{M}{}^2 + CaCl^2 + \mathbf{2\,CO},$$

mais d'après le schéma :

$$\mathbf{4}\,\overset{I}{M}{}^2O + 2\,\overset{I}{M}Cl + CaC^2 = 5\,\overset{I}{M}{}^2 + CaCl^2 + \mathbf{2\,CO^2}.$$

---

(1) Voir article précédent.
(2) *Gaz. chim. ital.* 1899, 29, I, 509 ; *Chem. Ztg. Repert.*, 1899, 23, 249.
(3) *Comptes rendus* 1900, 130, 1026 ; *Chem. Ztg. Repert.*, 1900, 24, 341.

Il n'y a donc pas formation *d'oxyde de carbone*, comme l'admet Neumann, mais *d'anhydride carbonique*.

Dans mes essais, j'avais obtenu un rendement plus fort que celui qui correspond à la formule de Neumann, tandis que les boutons métalliques, obtenus par moi, représentaient 80-90 °/₀ de la quantité théorique calculée au moyen de ma formule.

Comme il est impossible d'éviter des pertes, comme, d'autre part, on ne peut jamais obtenir, dans un processus chimique, plus que n'indique la formule, c'est ma formule qui est la plus probable. Je ne veux pas nier la formation accessoire d'oxyde de carbone, mais seulement en minime quantité.

Pour la réduction des oxydes également, Neumann admet la formation d'oxyde de carbone, et il indique la formule suivante :

$$3\overset{I}{M^2}O + CaC^2 = CaO + 3\overset{I}{M^2} + 2CO.$$

J'ai fait un grand nombre d'essais de ce genre, en analysant les gaz qui accompagnent la réduction, et j'ai trouvé uniquement de l'anhydride carbonique et point d'oxyde de carbone, pour peu que le carbure fût en quantité suffisante pour déterminer la réduction. En employant un grand excès de carbure, on constate la présence d'oxyde de carbone, à côté d'acide carbonique, et je ne puis m'empêcher de penser que Neumann avait employé, pour ses essais dans le petit tube, un grand excès de carbure, ce qui lui avait permis d'observer la flamme d'oxyde de carbone, à l'extrémité ouverte du tube. Il en résulte que la réduction se fait d'après l'équation suivante :

$$5\overset{I}{M^2}O + CaC^2 = CaO + 5\overset{I}{M^2} + 2CO.$$

Les réndements que j'avais obtenus correspondent également à cette formule.

Effet de petites quantités d'arsenic sur les propriétés de cuivre.

Par **M. E. A. Zewis.**

(*Chemical News*, 1901, p. 3.)

Les journaux et les manuels chimiques et métallurgiques ne donnant pas d'indication sur l'influence de petites quantités d'arsenic sur les qualités du cuivre, l'auteur s'est proposé d'étudier ce point. M. Hiorn (Metallic Alloys), dit que le cuivre et l'arsenic se combinent facilement lorsqu'on jette peu à peu ce dernier métal dans du cuivre fondu. Si l'on n'ajoute qu'une très petite quantité d'arsenic, le métal est susceptible d'être fondu en lingot. Il se contracte en se solidifiant comme le cuivre phosphoreux, et reste malléable et ductile. Une forte proportion d'arsenic rend le métal dur et cassant.

Nous avons employé du cuivre renfermant :

Cuivre	99,843 °/₀
Oxygène	0,05 °/₀
Arsenic	0,007 °/₀

L'arsenic employé était de l'arsenic du commerce à 99,5 °/₀ As.

Six expériences furent effectuées de la façon suivante :

On fondit 8 livres de cuivre dans un creuset et on ajouta de l'arsenic de façon à obtenir les teneurs indiquées ci-après. On coulait alors le métal dans une lingotière et on le laminait en plaque de 1/8 de pouce d'épaisseur.

Les plaques étaient chauffées au rouge puis plongées dans l'eau froide pour en enlever l'oxyde.

On fit des photographies microscopiques de chaque échantillon du métal en lingot avant de le laminer.

Voici les teneurs en arsenic des 6 échantillons :

Numéro	Arsenic ajouté °/₀	Arsenic trouvé dans le cuivre °/₀	Numéro	Arsenic ajouté °/₀	Arsenic trouvé dans le cuivre °/₀
1	2	1,80	4	3/4	0,75
2	1 1/2	1,37	5	1/2	0,53
3	1	0,94	6	1/4	0,24

On trouva, après laminage, que le N° 1 contenait 1,75 °/₀ d'arsenic. Cela montre qu'en recuisant le métal pour le laminer, on ne fait pas varier sensiblement la teneur en arsenic.

Le numéro	1	se laminait	bien
»	2	»	très bien
»	3	»	»
»	4	»	bien
»	5	»	»
»	6	»	»

Les six échantillons furent courbés et battus à froid et à chaud ; aucun d'eux ne présenta des signes de cassure.

Essais de résistance

Numéro	Arsenic °/₀	Rupture par pouce carré	Limite d'élasticité par pouce carré	Allongement °/₀
		tonnes	tonnes	
1	2	17,83	11,52	20
2	1 1/2	18,83	10,09	28
3	1	18,02	9,01	25
4	3/4	18,31	8,91	21
5	1/2	18,38	9,52	29,5
6	1/4	16,92	10,25	27,5
Cuivre ordinaire	. . . .	13,4	7	25

Il résulte de ces expériences que la présence, dans le cuivre, d'une faible proportion d'arsenic est un avantage au point de vue du laminage, à moins que le métal ne soit destiné à des usages électriques.

La résistance à la traction est de 3 à 5 tonnes supérieure à celle du cuivre ordinaire placé dans les mêmes conditions, la limite d'élasticité est de trois tonnes plus élevée, et l'allongement n'est pas réduit.

A l'examen microscopique, on remarque que le métal est formé de cristaux de cuivre entourés d'une masse eutectique qui est probablement de l'arséniure de cuivre ou une solution d'arsenic dans du cuivre.

Il n'y a pas d'avantage à élever la teneur en arsenic au-dessus de 0,5 °/₀.

Sur la fabrication, les propriétés et les applications du magnalium

Par **M. Miethe.**

(*Verhandl. des Ver. zur Beförd. des Gewerbfl.*, 1900, p. 93.)

Le magnalium est un alliage de magnésium et d'aluminium. Ce type d'alliage n'est pas nouveau, mais ce n'est que récemment qu'on est parvenu à préparer les métaux constituants à l'état de pureté et à reconnaître les propriétés spéciales des alliages en question. C'est le fils du Dr Mach, de Berlin, qui a préparé, à Vienne, le premier alliage d'aluminium et de magnésium, il y a une dizaine d'années. Le produit qu'il obtint ne contenait qu'une très faible quantité d'aluminium.

Lorsqu'on fond ensemble, avec les précautions nécessaires, de l'aluminium et du magnésium, on obtient un alliage dont les propriétés diffèrent considérablement suivant les proportions respectives des deux constituants. Ces propriétés semblent parcourir une sorte de cycle lorsqu'on va de l'aluminium pur au magnésium pur.

Les propriétés chimiques et mécaniques de l'aluminium pur sont déjà connues. C'est un métal relativement mou. A mesure qu'on lui ajoute du magnésium — l'addition variant de 5 à 30 °/₀ — on obtient un alliage de plus en plus dur. Les numéros à faible teneur en magnésium sont encore assez mous. Puis, à mesure que la teneur en magnésium augmente, le métal devient étirable et peut être limé. Il partage alors les mêmes propriétés que les différents types de bronzes, et, à la teneur de 30 °/₀ de magnésium, sa dureté est intermédiaire entre celle du bronze et de l'acier. Si la teneur du magnésium croît encore, le métal devient extrêmement dur et cassant, et, à la teneur de 50 °/₀ de magnésium, il ne résiste plus au choc du marteau ; mais, par contre, il peut prendre un poli magnifique. Si cet alliage est inutilisable en mécanique, il peut, par contre, trouver d'intéressantes applications dans la miroiterie et la construction des instruments d'optique.

Si la teneur en magnésium continue à croître au delà de 50 °/₀, la dureté commence à diminuer et l'on se rapproche de plus en plus des propriétés du magnésium pur. Le métal qui ne contient plus que quelques unités de magnésium est caractérisé par une stabilité chimique beaucoup plus faible que celle de l'aluminium, en raison même de la différence de stabilité chimique qui existe entre l'aluminium et le magnésium.

Les alliages qui présentent le plus d'intérêt sont les alliages à forte teneur en aluminium. Celui qui paraît susceptible du plus grand nombre d'applications, en raison de ses propriétés mécaniques, renferme de 25 à 30 °/₀ de magnésium.

Il n'y a que peu de chose à dire des propriétés chimiques de cet alliage. Le magnésium est un élément peu stable au point de vue chimique. A ce même point de vue, l'aluminium n'a pas répondu pleinement aux espérances que l'on avait fondées sur lui. L'alliage des deux métaux est un peu supérieur à chacun des constituants. Il est absolument inaltérable à l'air atmosphérique et conserve son poli presque indéfiniment. Il peut être maintenu longtemps au contact de l'eau pure sans montrer aucun signe d'altération. Alors que l'aluminium et le magnésium sont isolément attaqués par l'oxygène, par des éléments analogues à l'oxygène et par les alcalis, l'alliage résiste beaucoup mieux à ces divers agents.

Le magnalium peut être moulé très aisément, et permet d'obtenir des pièces de forme extrêmement compliquée, bien que parfaitement homogènes. Je fabrique couramment, au moyen de ce métal, des

pièces d'horlogerie, supports, enveloppes pour instruments d'optique, objectifs photographiques, etc., qui renferment de 7,5 à 10,0 % de magnésium. La résistance au choc de cet alliage est très élevée. Sa résistance à la traction varie de 18,5 à 23,4 kil. par millimètre carré.

La préparation des alliages magnalium est extrêmement simple. On fond séparément les deux métaux, et l'on verse l'aluminium liquide sur le magnésium à la température de 650°. Le point de fusion des divers alliages varie de 600 à 700° C.

Le prix du magnésium, en gros, est actuellement de 18 marks le kilogramme, en sorte que le prix de revient du magnalium est encore assez élevé. Mais il est évident que ce prix diminuerait considérablement le jour où l'on entreprendrait en grand la fabrication du nouvel alliage.

Fusion pyriteuse des minerais de cuivre, par C. C. Longridge (*Engineering*, LXIX, 775).

Relations thermiques entre les sulfures et le combustible carboné. — En calculant la valeur calorifique des pyrites de fer dans le four à fusion pyriteuse, il ne faut tenir compte que de la chaleur dégagée par l'oxydation du sulfure ferreux en oxyde ferreux, car le premier équivalent de soufre de la pyrite est votilisé ou brûlé à une température relativement basse et dans la partie supérieure du four.

1 livre (453 grammes) de pyrite fournit environ 0,735 livre de sulfure ferreux qui, en se transformant en oxyde ferreux, dégagera environ 2 284 unités thermiques (1). 1 livre de coke, en se transformant par combustion en oxyde de carbone, développe environ 5 600 unités thermiques. Par conséquent, théoriquement, 1 livre de pyrite de fer ou 0,735 livre de sulfure ferreux équivaut, considérée comme combustible, à 0,4 livre de coke.

Il est probable que, dans les conditions les plus favorables, cette relation est maintenue en pratique. En effet, d'une part, dans la combustion du coke au four de fusion pyriteuse, on perd 44,82 % de la chaleur totale dans les gaz, et il ne se produit pas de concentration locale de la chaleur comme il s'en produit par la combustion du fer et du soufre dans la zone de fusion sous l'action du vent; mais, d'autre part, en raison du crépitement presque instantané de minerai pyriteux et de sa réduction en poudre fine, ainsi que de la prise en masse sous l'influence de la chaleur, il est rare qu'on réalise d'une façon continue les conditions les plus favorables à l'utilisation complète des pyrites comme combustible.

Combustible carboné nécessaire dans la fusion pyriteuse. — En reprenant la relation ci-dessus (1 livre de pyrite = 0,4 livre de coke), et en la supposant suffisamment correcte, la valeur combustible d'un minerai peut être calculée d'après sa composition, en tenant compte, bien entendu, des quantités de fer et de soufre nécessaires à la formation de la matte.

Théoriquement, certains minerais doivent fondre sans l'aide d'un combustible carboné ; mais, en pratique, on emploie 2 à 3,5 % de combustible, même avec les minerais les mieux appropriés à ce genre d'opération.

Charges de minerais appropriées à la fusion pyriteuse. — Si l'on retranche ces 2 à 3,5 % des 16,66 % qui représentent la proportion de combustible habituellement employée dans la fusion ordinaire des minerais de cuivre, il reste 14,66 à 13,16 % à remplacer par du sulfure de fer. En d'autres termes, les charges pour fusion pyriteuse doivent contenir une quantité de pyrite équivalant à 26,4-23,9 % au moins de sulfure ferreux, sans tenir compte du fer et du soufre nécessaires à la formation de la matte.

Influence du combustible carboné. — D'après l'auteur, la meilleure méthode d'utilisation du combustible carboné consiste à souffler du gaz de gazogène en même temps que l'air amené aux tuyères ; par ce moyen, la chaleur se trouve concentrée au point convenable. Si l'on ajoute du coke à la charge, il faut augmenter le volume d'air soufflé, de façon à maintenir une atmosphère oxydante ; cette augmentation de volume a pour effet d'abaisser la température. Aussi, dans le cas où le coke se met en poussière avant d'atteindre la région des tuyères, le sulfure de fer peut rencontrer, avant d'atteindre la zone de fusion, une température à laquelle il se dissocie. Dans ce cas, non seulement la valeur combustible de la pyrite est considérablement réduite, mais la portion supérieure de la charge se trouve alors portée à une température qui est préjudiciable à l'opération.

Constituants scorifiables. — Les constituants scorifiables sont surtout la silice et le fer. La première doit se trouver en quantité suffisante pour scorifier le second, de préférence sous forme d'un monosilicate dans lequel l'oxygène de la silice est égal à celui des bases. Afin d'obtenir des scories plus fluides, on peut ajouter au lit de fusion des bases alcalino-terreuses. Cette addition devient une nécessité si la charge ne contient pas assez de fer pour fondre la silice. La proportion maximum de bases alcalino-terreuses à ajouter pour compenser le manque de fer est d'environ 30 %. La proportion de silice que doit contenir une charge dépend de la proportion de fer en présence, du degré de concentration de la matte qu'on cherche à réaliser, et enfin de la nature de la scorie qu'on veut produire.

Minerai s'adaptant à la fusion pyriteuse. — Les minerais s'adaptant le mieux à la fusion pyriteuse sont les pyrites de fer et les pyrrholites, mélangées à tous les minerais sulfurés de cuivre ; mais on peut aussi employer tous les sulfures ou sulfo-arséniures métalliques en mélange avec des bases non métalliques.

Peter a montré que les minerais de zinc et de plomb sont à peu près aussi nuisibles dans la fusion pyriteuse que dans la fusion ordinaire ; mais W. L. Austin admet qu'en employant un fondant convenable et en calculant les différentes bases d'une façon appropriée, la fusion donne encore de bons résultats même en présence de 14 % de zinc. Le sulfate de baryte et le spath fluor n'ont aucune action nuisible. Les minerais dans lesquels le sulfure est disséminé dans une gangue pierreuse ne conviennent pas à la fusion pyriteuse, qui dépend en grande partie de la séparation des constituants de la charge en un sulfure sans gangue ou en une gangue sans sulfure.

(1) 1 *thermal unit*, ou *pound-degré Fahrenheit* = 0,252 cal.

CHIMIE ANALYTIQUE APPLIQUÉE

Méthode pour la préparation de l'acide sulfurique normal, semi-normal, déci-normal etc... à concentration déterminée.

Par M. **Richard K. Meade.**

(*The Journal of the American chemical society*, nov. 1900).

Le grand avantage de l'analyse volumétrique par les liqueurs normales est qu'il supprime les calculs. Si donc, il est nécessaire d'employer un facteur pour convertir en normale une solution, l'avantage du système disparaît en partie. Par malheur, avec la plupart des réactifs employés dans l'analyse volumétrique, ce n'est que grâce à un soin minutieux qu'on arrive à obtenir des solutions exactement normales.

Parmi les solutions acides et les solutions alcalines les plus généralement employées, l'acide oxalique et le carbonate de soude peuvent être préparés au titre exact, sans qu'on ait besoin, d'abord, d'une autre solution type, pour calculer une solution préliminaire, puis la solution exacte. Même alors cette dernière présente souvent un écart trop grand avec la valeur normale pour qu'on puisse l'employer sans facteur.

J'ai, depuis quelque temps, préparé l'acide sulfurique normal, semi-normal et plus particulièrement déci-normal à titre exact par la méthode indiquée ci-dessous.

La solution ainsi préparée n'a pas besoin d'être vérifiée, si ce n'est à titre de garantie contre des erreurs possibles de manipulation de la part de l'analyste.

Si l'on fait passer un courant électrique dans une solution de sulfate de cuivre, le sel est décomposé, le cuivre se fixe sur la cathode et l'acide sulfurique à l'anode. Ce dernier reste en solution et n'est pas décomposé par le courant. Hart et Croasdale (*J. anal. chem.*, 4, 424) ont tiré partie de cette réaction pour contrôler le titre des solutions alcalines. Leurs résultats ont été rigoureusement exacts.

J'ai très souvent fait usage de cette méthode pour titrer les solutions alcalines et ai obtenu des résultats beaucoup plus satisfaisants que par toute autre méthode. Voici comment on procédera pour préparer une solution d'acide sulfurique déci-normale au moyen de cette réaction.

12,487 gr., de sulfate de cuivre pur cristallisé sont dissous dans environ 750 centimètres cubes d'eau distillée dans une éprouvette à bec pouvant contenir environ 1 litre. Après refroidissement, on introduit dans cette solution un cylindre formé par une feuille de cuivre attaché au fil négatif (—) d'un circuit électrique. Ce cylindre peut être fait avec une feuille de cuivre de 0,015 pouce. La feuille est coupée à la longueur voulue (3 fois le diamètre de l'éprouvette + 1/2 pouce) roulée de façon que les extrémités se recouvrent et on perce des trous à travers les deux épaisseurs de la feuille. On fait passer le fil dans ces trous en réunissant les deux extrémités de la feuille de cuivre. Une tige de platie passant au travers d'un verre de montre perforé que recouvre le gobelet et pénètre dans la solution de sulfate de cuivre sert d'anode. Un courant électrique de un ampère à un ampère et demi traverse la solution pendant 8 heures environ. Le matin on enlève le verre de montre, on rince le cylindre ainsi que la tige de platine en recueillant les eaux de lavage dans le gobelet. La solution est alors transvasée dans un flacon jaugé de 1 litre ; tout le cuivre qui a pu tomber du cylindre dans le gobelet doit être bien lavé par décantation et les eaux de lavage sont ajoutées dans le flacon jaugé. On dilue ensuite jusqu'au trait.

Les quelques premières solutions obtenues par cette méthode ont été essayées de la manière suivante :

Une partie de la solution a été soigneusement évaporée jusqu'à un faible volume et on a fait passer du sulfure d'hydrogène dans le liquide. Aucun précipité ne s'est formé.

Une autre partie de la solution a été évaporée jusqu'à quelques centimètres cubes, on a ajouté de l'ammoniaque et on a placé le tube à essai sur du papier blanc. Pas de couleur bleue.

Une troisième partie de la solution a été placée, après évaporation, dans une capsule de platine brillante, on a ajouté une goutte d'acide nitrique et fait passer un courant faible dans la solution. Une heure après, on ne voyait aucune teinte de cuivre sur la capsule et le platine était toujours brillant.

Les résultats donnés par la première solution et vérifiés d'après les méthodes volumétriques et gravimétriques sont indiqués ci-dessous.

On a d'abord employé une solution exactement déci-normale de carbonate de soude, préparée en calcinant du bicarbonate pur, puis en dissolvant 5,305 gr. du sel de sodium obtenu dans 1 litre d'eau.

Vérification Numéros	Solution de carbonate de soude type Centimètres cubes	Solution d'acide sulfurique nécessaire pour la neutralisation Centimètres cubes
1	25,0	25,0
2	25,0	25,1
3	15,0	15,05
4	15,0	14,9

On s'est servi ensuite d'une solution déci-normale d'hydroxyde de sodium. Cette solution a été préparée en dissolvant des morceaux de sodium métallique bien brillants et fraîchement coupés dans de l'eau contenue dans une capsule d'argent couverte d'un grand entonnoir renversé. On l'a conservée dans une grande bouteille et, au moment d'en faire usage, on se servait d'un syphon qui passait dans le bouchon de la bouteille. Tout l'air qui pénétrait dans la bouteille traversait un tube de chaux sodée tenu fermé quand on ne s'en servait pas. Cette solution d'hydroxyde de sodium avait été essayée avec une solution semi-normale d'acide chlorhydrique qui, à son tour, avait été dosée en précipitant par le nitrate d'argent. On l'avait aussi vérifiée au moyen du sulfate de cuivre et par la méthode électrique de Hart et Croasdale. Ces contre-épreuves ont établi un facteur 0,99501 pour convertir en déci normale.

Vérification Numéros	Solution d'hydroxyde de sodium employée Centimètres cubes		Volume équivalent de solution N/10 Centimètres cubes	Solution d'acide sulfurique consommée Centimètres cubes
1.	10 × 0,995	=	9,95	10,0
2.	10 × 0,995	=	9,95	9,9
3.	20 × 0,995	=	19,9	19,9

Finalement 25 centimètres cubes de la solution d'acide sulfurique ont été acidifiés avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique et chauffés jusqu'à ébullition ; puis on a ajouté lentement un excédent de solution chaude de chlorure de baryum à 10 % en remuant constamment.

Le précipité a été abandonné à lui-même toute la nuit ; ensuite on l'a filtré, calciné et pesé.

1. Poids du sulfate de baryte . . . . 0,2923 gramme

Le poids moléculaire du sulfate de baryte est 233.46 ; d'où il résulte que 25 centimètres cubes d'une solution déci-normale doivent donner $\frac{233,46 \times 25}{2 \times 10 \times 1\,000} = 0,29183$ gr. de sulfate de baryte. La solution est donc un peu au-dessous de la déci-normale, soit 2923 ; 2918 :: x : 1 ; $x = 1,002$ ce qui donne le facteur pour convertir en déci-normale.

2. Poids du sulfate de baryte. . . . . 0,2938 grammes
Dans ce cas, le facteur est. . . . . 1,003 »
Facteur moyen pour les deux dosages . . . . 1,0025 »

Naturellement les résultats obtenus par la précipitation à l'état de sulfate de baryte seraient sans valeur si l'absence du cuivre n'avait pas été démontrée d'abord.

Depuis que j'ai préparé cette solution, j'ai souvent obtenu des solutions normales et semi-normales par cette méthode ; mais ce n'est que récemment que j'ai eu l'occasion de préparer une solution normale.

Dans ce cas 124,87 gr., de sulfate de cuivre ont été dissous dans 800 centimètres cubes d'eau et décomposés par un courant de 2,5 ampères. La décomposition a été complète au bout de 12 heures, bien qu'on ait laissé passer le courant pendant près de 18 heures.

Après avoir dilué à un litre, on a pris le titre de la solution au moyen de la solution de carbonate de soude mentionnée plus haut et l'on a obtenu les résultats suivants :

Solution d'acide sulfurique employée Centimètres cubes	Solution de carbonate de soude consommée Centimètres cubes
5,0	50,1
5,0	50,2
5,0	49,8
5,0	49,95
Moyenne.	50,025

100 centimètres cubes de la solution normale ont été ensuite dilués dans un flacon gradué de manière à former 1 000 centimètres cubes, et après le mélange on les a titrés au moyen de la solution d'hydroxyde de sodium indiquée plus haut :

Solution d'hydroxyde de sodium employée Centimètres cubes		Volume équivalent de solution alcaline N/10 Centimètres cubes	Acide sulfurique consommé Centimètres cubes
10,0 × 0,995	=	9,95	10,1
10,0 × 0,995	=	9,95	10,0
10,0 × 0,995	=	9,95	10,0
10,0 × 0,995	=	9,95	9,95
10,0 × 0,995	=	9,95	9,95
		Moyenne.	10,00

Toutes les solutions préparées par cette méthode ont été titrées au moyen de la solution d'hydroxyde de sodium et l'on a toujours obtenu la solution d'acide sulfurique au degré de concentration voulue.

Analyse du ferro-silicium et du silico-spiegel.

Par **M. Fred. Ibbotson and Harry Brearley**.

(*Chemical news.*)

Carbone total

Les alliages en poudre sont à peine attaqués par les solutions froides de cuivre et seulement partiellement par les solutions chaudes, mais ils sont facilement et complètement décarburés quand on les calcine dans un courant d'oxygène, en présence ou non de réactifs oxydants, tels que l'oxyde de cuivre et le chromate de plomb. Il vaut mieux se passer de ces réactifs afin de ne pas avoir à en tenir compte et à les doser ; on évite ainsi la formatien de grains métalliques qui peuvent rester en parties inattaqués.

Comme il n'y a généralement pas fusion, la même nacelle peut servir plusieurs fois de suite. Après la calcination, le ferro-silicium est friable et s'écrase facilement ; le silico-spiegel ne forme qu'une masse frittée.

Graphite

Le carbone existe surtout à l'état de graphite dans le ferro-silicium ; la quantité de carbone dépasse rarement quelques dixièmes $^0/_0$.

	Landsdale	Agresome	Mostyre
Carbone combiné	0,20	0,15	0,19
Graphite	1,39	1,39	1,62
Silicium	12,32	13,28	12,08

On dose le graphite de la manière que nous allons indiquer et l'on obtient le carbone combiné par différence :

Couvrir 2 ou 3 grammes d'alliage en poudre avec 70-100 centimètres cubes d'acide nitrique (1,20) et chauffer à la température voisine de l'ébullition ; la réaction avec le ferro silicium est très légère. Ajouter quelques gouttes d'acide fluorhydrique ; la réaction devient très énergique. Entretenir la réaction en ajoutant de petites quantités d'acide fluorhydrique jusqu'à ce qu'on ne voie plus que des particules de graphite. Ne pas hâter la réaction, donner aux flocons du composé de carbone le temps de se dissoudre dans l'acide nitrique avant d'ajouter de plus grandes quantités d'acide fluorhydrique.

Des récipients en verre pourront être employés pour dissoudre l'échantillon sans se trouver détériorés et ils sont préférables à ceux de platine parce qu'ils permettent d'observer facilement la marche de la réaction et de la décomposition complète.

Filtrer le graphite sur de l'amiante, laver d'abord à l'eau, puis avec une solution d'hydrate de soude bouillante afin de dissoudre toutes les matières carbonées non graphites, laver une fois avec de l'acide chlorhydrique dilué et finalement avec de l'eau jusqu'à ce qu'il ne reste plus de chlorure dans les eaux de lavage. Brûler dans un courant d'oxygène selon le procédé ordinaire.

Donath et Hailsig (*Stahl und Eisen*, XVII, 670 et J. S. S. J., 1897, II., 488) ont examiné un ferro-silicium qui contenait 14,3 $^0/_0$ de silicium et 1,39 $^0/_0$ de carbone combiné qui, à ce que pensent les auteurs, se trouvait présent dans l'alliage à l'état de carbure de silicium (carborundum).

Dans le procédé que nous allons donner plus loin pour le dosage du silicium, le carbone, s'il y en avait, se trouverait avec la silice et, après le traitement par l'acide fluorhydrique, il subsisterait encore dans le résidu non décomposé. Pourtant ce résidu, d'après notre expérience, n'excède jamais 2 ou 3 milligrammes et consiste surtout en oxyde ferrique, de sorte qu'en général, pour les raisons que nous venons d'indiquer et pour d'autres encore, l'existence du carbure de silicium dans le ferro-silicium est très improbable.

La quantité totale de carbone dans le silico-spiegel est généralement plus élevée que celle du ferro-silicium et contient plus de carbone combiné. Le graphite et le carbone combinés sont dosés comme il a été indiqué plus haut. Voici quelques exemples :

	I	II	III	IV
Carbone combiné	1,89	1,61	1,31	0,51
Graphite	0,34	0,94	0.60	1,22
Silicium	10,53	10,95	12,10	13,34
Manganèse	19,85	18,14	18,25	20,20

Silicium

C'est une erreur de prétendre que ces alliages ne peuvent être complètement décomposés par un mélange quelconque d'acides, mais qu'ils doivent être attaqués par la fusion avec $KHSO^4$, Na^2CO^3 ou Na^2O^2. Ils sont au contraire très rapidement attaqués par un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique.

Hogg (*Chem. News*. LXVII, 27) fait remarquer qu'après l'évaporation de l'acide liquide et le traitement du résidu par l'acide chlorhydrique, la silice est toujours décolorée, non parce que l'alliage a été incomplètement décomposé, mais parce que la condition physique de la silice est si particulière que lorsqu'on la chauffe avec un sel de fer à l'état sec, elle absorbe et retient fermement un peu d'oxyde de fer. Hogg montre aussi que lorsqu'il s'agit d'un alliage renfermant de 10 à 15 $^0/_0$ de silicium, la quantité de Si qui reste en solution varie entre 0,1 et 0,3 $^0/_0$; il omet de tenir compte de cette solu-

bilité et ajoute comme correctif 0,2 % au résultat obtenu en filtrant dès que la décomposition est terminée.

Un grand nombre d'essais nous permettent de confirmer en tous points les conclusions de Hogg sauf une moins importante dont nous allons parler en rendant compte de la méthode :

Peser 2 grammes de l'alliage finement pulvérisé ; ajouter 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et 10 à 20 centimètres cubes de $HAzO^3$; faire bouillir jusqu'à décomposition ce qui demande 10 à 15 minutes, ajouter environ deux fois le volume d'eau et filtrer immédiatement, laver à l'acide chlorhydrique, calciner et peser. Au résultat obtenu, ajouter seulement 0,1 %, comme correctif à la silice soluble. La quantité de silice qui reste en solution se trouve augmentée, si l'on fait bouillir la solution après l'avoir diluée. En laissant reposer sur la plaque chaude pendant deux heures la solution diluée, 20 à 30 milligrammes de SiO^2 ont été dissous : le correctif de 0,1 % a donc sa raison d'être seulement lorsqu'on opère la filtration après la dilution (1). La silice pesée est très finement divisée et aussi très hygroscopique.

Manganèse

Les alliages sont très promptement décomposés par l'acide nitro-fluorique. Dans le ferro-silicium le manganèse est souvent en si petite quantité qu'on ne peut le doser en l'oxydant au minium et en titrant l'acide permanganique par $FeSO^4$ etc. On ne peut, par ce procédé, doser plus de 0,01 gramme de manganèse.

Reddrop et Ramage (*Journ. chem. soc.* LXVII, 268) emploient le bismuthate de soude dans les solutions froides afin de transformer l'oxyde de manganèse en permanganate. Ce procédé convient aussi bien pour les grandes que pour les petites quantités de manganèse.

Dissoudre 1 gramme de l'alliage dans 30 centimètres cubes de $HAzO^3$ (1,20), et 1 ou 2 centimètres cubes de HF : refroidir complètement, ajouter 10 centimètres cubes d'eau, puis 2 grammes environ de bismuthate de soude. Passer au filtre d'amiante, ajouter H^2O^2 et titrer avec le permanganate N/10.

Pour les silico-spiegels, diluer l'alliage dissous de façon à obtenir 100 centimètres cubes, mesurer 25 centimètres cubes, ajouter 25 centimètres cubes de $HAzO^3$ (1,20), oxyder comme précédemment, filtrer, ajouter H^2O^2 (2) et titrer l'excès avec $KMnO^4$.

Pour avoir une description complète de la méthode, on consultera la communication originale, notre but actuel étant simplement de constater que les alliages de silicium sont, on ne peut plus facilement, préparés pour le dosage du manganèse en traitant par l'acide fluonitrique et que l'emploi de l'acide fluorhydrique ne gêne aucune des phases du procédé au bismuthate.

Un trop grand excès de HF pourrait cependant transformer rapidement la teinte finale du permanganate en oxyde manganique par l'intermédiaire du fluorure de manganèse.

Phosphore

Nous avons décrit un procédé de dosage du phosphore (*Chem. News*, LXXXII, 55) basé sur la transformation du Mo du $Am^3PO^4 12MoO^3$ en $PbMoO^4$, mais il ne peut pas être appliqué directement à ces alliages parce qu'aucun de ceux-ci n'est décomposé par l'acide nitrique 1,20. En décomposant par l'acide nitro-chlorhydrique et en évaporant de manière à déshydrater la silice et à éliminer HCl, une partie du phosphore est retenue avec le SiO^2.

Ceci peut devenir une source d'erreurs très graves lorsqu'on essaie une substance riche en phosphore ; nous pouvons citer l'exemple d'un silico-spiegel où, sur 0,20 % de phosphore présent, on en a trouvé 0,063 % avec la silice calcinée.

Un moyen bien simple de réduire à son minimum, sinon de supprimer complètement cette cause d'erreur, consiste à filtrer dès que l'échantillon est décomposé, comme dans le dosage de la silice et à employer le filtrat évaporé pour le dosage du phosphore.

Un moyen plus expéditif de doser le phosphore nous est suggéré par la facile décomposition de ces alliages de silicium par l'acide nitro-fluorique. On n'aurait plus à craindre que le phosphore soit entraîné par la filtration, si l'on décomposait la silice de la solution. Mais la précipitation du phosphore sous forme de phospho-molybdate d'ammonium n'est nullement insensible à la présence de l'acide fluorhydrique. Un certain nombre d'expériences faites avec des solutions diluées de phosphate de soude ont montré que de petites quantités de HF retardaient la précipitation du phospho-molybdate et que de plus grandes quantités l'empêchaient absolument. Il en est à peu près de même lorsque dans une solution nitrique d'un acier on veut précipiter le phosphore en présence de l'acide chlorhydrique.

En préparant des solutions identiques de l'acier qui contenait 0,064 % de phosphore et en ajoutant 1,7 — 3,4 — et 5,1 centimètres cubes d'acide fluorhydrique immédiatement avant d'ajouter le réactif Am^2MoO^4, nous avons vu que la première était précipitée aussitôt, mais que la deuxième et la troisième ne montraient pendant quelque temps aucun symptôme de précipitation. Après un repos de 2 heures à environ 60° les précipités filtrés ont été transformés en $PbMoO^4$ et on a trouvé qu'ils correspondaient à 0,060 — 0,063 et 0,061 % de phosphore. Avec la quantité habituelle d'acide nitrique, il est facile de décomposer un ferro-silicium ou un silico-spiegel en employant 4 centimètres cubes au plus d'acide fluorhydrique ; la partie de l'acide qui n'est pas utilisée par le silicium de l'alliage est largement éliminée par les ébullitions subséquentes. De sorte que pendant une série d'essais où l'on

---

(1) A. H. Allen a démontré que lorsque le fer est attaqué par HCl ou H^2SO^4, une partie du silicium est mise en liberté sans forme de « leucon » qui est soluble dans les acides dilués.

(2) Reddrop et Ramage ne disent pas pour quelles raisons, dans le cas des aciers et des alliages manganifères à titre bas, le peroxyde d'hydrogène est ajouté au permanganate et pourquoi, dans le cas des spiegels et des alliages manganifères à titre élevé, le permanganate est filtré avec le peroxyde. La distinction est nécessaire ; peut-elle être expliquée ?

avait ajouté de la silice pure à l'acier dissous par l'acide nitro-fluorique rien ne vint témoigner qu'on eût employé de l'acide fluorhydrique au moment de la précipitation du phosphore. Le dosage terminé, on a trouvé 0,065 — 0,063 — 0,064 et 0,066 au lieu des 0,064 % de phosphore que nous venons de constater. Il est donc clair qu'on peut sans inconvénient employer l'acide fluorhydrique. La meilleure manière d'opérer est la suivante :

A 2 grammes de l'alliage en poudre, ajouter 45 centimètres cubes d'acide nitrique (1,20) et 25 à 30 gouttes d'acide fluorhydrique. Lorsque, sans avoir recours à la chaleur, la réaction s'arrête, ajouter 25 à 30 gouttes de HF. La faible quantité d'alliage qui se trouve alors décomposée continue à bouillir. Lorsque la décomposition est complète, ajouter du permanganate jusqu'à ce qu'il se forme un précipité stable de MnO^2, décolorer avec $FeSO^4$, filtrer le graphite, ajouter 6 à 7 gouttes d'ammoniaque concentré, précipiter par le réactif Am^2MoO^4 et peser finalement le $PbMoO^4$ comme nous l'avons indiqué dans notre précédente communication.

L'acide fluorhydrique contient parfois de petites quantités d'acide phosphorique, on le dose (et on en tient compte) en évaporant 100 à 200 gouttes de l'acide avec de l'acide sulfurique dans une capsule de platine jusqu'à ce qu'il se dégage des vapeurs d'acide sulfurique. On transverse dans un récipient en verre, on exydifie par le permanganate, on décolore par le sulfate de fer, on ajoute AmHO au précipité de fer, on redissous dans $HAzO^3$, on précipite avec un mélange de Am^2MoO^4 et on termine selon le procédé ordinaire. Il ne nous est pas arrivé dix fois de constater que la quantité de permanganate et de sulfate de fer employée pour chaque essai contenait une proportion appréciable de phosphore.

Dosage du phosphore dans l'acier et dans le fer.

Par MM. **Fred Ibbotson** et **Harry Brearley**.

(*Chem. News*., nº 2155.)

A en juger par le nombre de recherches touchant le dosage de $Am^3PO^4 12MoO^3$ en transformant le molybdène qui s'y trouve contenu en $PbMoO^4$, on peut dire que la méthode a été examinée de la meilleure manière, puisque c'est par de nombreux expérimentateurs qu'elle a été essayée.

Peu après la publication de la méthode (*Chem. News*., LXXXII,55 nous fûmes informés que lorsqu'on l'appliquait à des saumons de fonte, les résultats étaient faibles et on émit l'idée que le graphite ne devrait être filtré qu'après l'oxydation par le permanganate. Un ou deux jours après, nous apprîmes que, quoique très satisfaisante quand il s'agissait d'acier, dans le cas de saumons de fer, la méthode par le $PbMoO^4$ donnait des résultats à peu près deux fois aussi élevés que la méthode ordinaire par le phosphomolybdate.

Cette lettre est arrivée avec quatre échantillons de saumons de fer, ainsi que les titres de phosphore tels qu'ils sont indiqués dans la première colonne du tableau suivant.

Le phosphore de ces échantillons avait été dosé de deux manières : 1° En filtrant le graphite et 2° après l'oxydation par le permanganate.

Analyses reçues (Méthode lente)	Graphite isolé — Avant	Graphite isolé — Après
0,038	0,034	0,037
0,038	0,056	0,054
0,044	0,045	—
0,049	0,048	0,047

Il arrive souvent que les aciers renfermant à 2 à 3 % de chrome ne se dissolvent pas complètement dans l'acide nitrique (1,20) même lorsqu'ils ont été mis à digérer avec du permanganate.

En ajoutant 5 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué, la réaction recommence quelques secondes plus tard avec une légère détonation et se termine rapidement.

Dans des cas de ce genre, il faut ajouter un excédent de 2 ou 3 centimètres cubes avant de précipiter l'acide phosphorique. L'addition d'une petite quantité d'acide fluorhydrique éclaircit la partie insoluble.

Le moyen le plus simple est peut-être de diluer la solution qui a cessé d'agir sur le résidu dans son propre volume d'eau chaude ; la réaction recommence alors avec énergie.

Dans les quelques cas où l'on a trouvé des quantités considérables d'arsenic dans l'acier et dans quelques autres où l'on en a ajouté avec intention, nous n'avons pas vu qu'il se précipitât en même temps que le phosphore lorsqu'on séparait violemment celui-ci par l'agitation.

Beaucoup de laboratoires des grandes aciéries désirent avoir des méthodes qui permettraient à une seule personne de faire chaque jour de 20 à 40 dosages d'un élément spécial.

Sous ce rapport, le procédé de dosage du phosphore par le $PbMoO^4$ ne mérite peut-être pas d'être considéré comme rapide, si on le compare à d'autres ; mais cette comparaison est toute à son avantage au point de vue de l'exactitude.

Un dosage digne d'inspirer confiance demande au moins une demi-heure à partir du moment où l'on a fait la prise d'essai.

Cependant, on peut obtenir une série de résultats dans un temps relativement beaucoup moins long ; ainsi 30 dosages ont été faits en une journée de 7 heures de travail par un opérateur expérimenté.

Des personnes diverses possèdent à un degré bien différent la faculté d'opérer rapidement sur un

grand nombre d'échantillons d'une manière méthodique et intelligente. Tout dépend aussi beaucoup des appareils spécialement destinés à l'opération.

Mais ces considérations sont sans valeur aux yeux des personnes incrédules qui estiment qu'on exagère la difficulté qu'on rencontre à trouver les méthodes les plus rapides.

Il peut sembler banal de donner ici les détails qui suivent, mais ce n'est qu'en leur accordant la plus grande attention qu'on arrivera à la rapidité désirée.

On suppose le lecteur au courant du procédé. Les flacons du modèle Taylor contenant environ 300 centimètres cubes sont d'un usage satisfaisant pendant tout le cours du dosage.

On peut se dispenser d'agiter après l'addition du réactif Am^2MoO^4, puisque chaque échantillon devra rester au moins une demi heure au chaud avant que son tour vienne d'être filtré.

Un entonnoir lisse de 3 pouces 1/4 de diamètre permet de verser en une fois toute la solution et tout le précipité sur le filtre. Le flacon est lavé deux fois; puis le filtre encore deux fois et on laisse chaque fois passer toute la solution.

En filtrant avec de la pâte de papier, la filtration est très rapide et le lavage très efficace, puisque le précipité et la pâte de papier restent à l'entrée de l'entonnoir, on emploie une bouteille laveuse n'ayant pas de tubulure sur le tube d'évacuation. Le précipité jaune est facilement dissous par l'ammoniaque concentrée qu'on verse avec une burette.

Comme le mélange d'acétate et de chlorure d'ammonium est tenu au chaud et que le filtre est lavé à l'eau chaude, on peut se dispenser de chauffer à nouveau pour terminer la précipitation.

Lorsque le tout est précipité à l'état de molybdate de plomb, on filtre et on lave comme précédemment.

On risquerait d'amener de la confusion si l'on employait plus de filtres qu'il n'est nécessaire.

Les filtres sont portés dans des creusets de porcelaine numérotés et placés par six ou huit à la fois à même la moufle, s'il est nécessaire.

Soumis à ce traitement énergique, le précipité ne donne jamais de projections.

Il est aisé de concevoir que, mener à bien sans aucune aide toutes ces opérations trente fois dans une journée constitue un très rude labeur.

Ce labeur peut être rendu moins pénible de la manière que nous allons indiquer ; mais la rapidité d'exécution ne se trouve guère augmentée et il vaut mieux que le précipité final contienne des impuretés passagères.

Après avoir dissous le précipité jaune dans l'ammoniaque et lavé le filtre, il faut verser immédiatement la solution dans 50 centimètres cubes d'une solution d'acétate de plomb acide, 8 grammes de cristaux de PbA^2, 400 centimètres cubes d'acide acétique BP, de façon à faire 1 litre.

Le précipité blanc qui se forme est un mélange correspondant à la formule $Pb^3(PO^4)^2 + 24\,PbMoO^4$ et qui contient 0,644 % de phosphore.

On calcine comme précédemment, puis on pèse.

Dosage rapide du carbone dans l'acier.

Par **M. Joband. C. T. Davies.**

(*J. Amer. Chem. Soc.*, 1900, 22, 791-797.)

C'est une modification au procédé Sargent qui a été décrit récemment et qui a pour but de simplifier autant que possible le dispositif, pour obtenir une chaleur continue. Cette combustion demande 19 minutes et demie en employant l'oxygène pendant les sept premières minutes et l'air ensuite.

Sans laisser refroidir le four, on introduit alors une seconde nacelle et on effectue une seconde combustion avec de nouveaux tubes à potasse et ainsi de suite.

On donne une description complète du dispositif et de la manière d'opérer.

Analyse de minerais d'uranium et de vanadium.

Par **M. Oliver. P. Fritchle.**

(*Engineering and Mining Journal*, 10 novembre 1900.)

Ce procédé de dosage de l'uranium et du vanadium s'applique spécialement à la carnotite, minéral qui est surtout un vanadate hydraté d'uranium et de potassium.

L'uranium et le vanadium peuvent être réduits tous deux en leurs oxydes inférieurs dans une solution d'acide sulfurique avec de l'aluminium métallique, puis de nouveau oxydés par une solution de permanganate de potasse pour obtenir des oxydes supérieurs.

Peser dans un flacon de 6 onces, un demi-gramme de minerai finement pulvérisé, humecter avec quelques gouttes d'eau, ajouter 10 centimètres cubes d'acide nitrique et laisser digérer à température d'ébullition lente pendant 1 heure environ. Enlever la source de chaleur, diluer avec 10 centimètres cubes d'eau, ajouter peu à peu jusqu'à neutralisation, une solution saturée de Na^2CO^3 et ensuite 5 centimètres cubes de la même solution. Ajouter alors 20 centimètres cubes d'une solution de 20 % de

NaOH. Faire bouillir lentement pendant une demi-heure environ, laisser ensuite déposer le précipité jusqu'à ce que le liquide qui surnage soit devenu clair.

L'uranium, le vanadium et le fer sont tous précipités par le carbonate de soude, mais en ajoutant un excès modéré de carbonate de soude et un grand excès de NaOH, le vanadium se trouve dissous tandis que l'urane et le fer restent insolubles.

L'urane se précipite facilement par le carbonate de soude et l'hydrate de soude en présence d'un sel de fer.

Filtrer les précipités de fer et d'urane et laver plusieurs fois avec une solution de NaOH. Ne pas laver avec de l'eau, car l'eau entraîne du précipité par le lavage. Le filtrat ne doit pas indiquer d'urane par l'essai en solution nitrique par le ferro-cyanure de potassium.

Le filtrat renferme tout le vanadium et, on pourrait l'y doser directement s'il n'était difficile de concentrer la solution sans qu'il se produise des pertes par projections. De plus, V^2O^5 n'est pas facilement soluble par l'acide nitrique et ce n'est que par une longue digestion qu'on obtient tout le vanadium dans la solution.

On a donc plus d'avantage à doser le vanadium dans un échantillon séparé de la manière que nous allons indiquer.

Dissoudre les précipités sur le filtre avec 20 centimètres cubes de solution chaude d'acide nitrique dilué (1 : 1) en laissant passer la solution dans le flacon primitif.

Diluer la solution avec environ 40 centimètres cubes d'eau, ajouter AzH^4OH jusqu'à ce qu'on obtienne une légère apparence de précipité stable ; ajouter ensuite 40 centimètres cubes d'une solution saturée de carbonate d'ammoniaque $(AzH^4)^2CO^3$ fraîchement préparée et chauffer légèrement pour enlever tout excès de CO^2.

L'urane se dissout facilement dans un excès de carbonate d'ammoniaque et le fer est insoluble. Chauffer jusqu'à ébullition pendant quelques minutes mais sans faire bouillir, car le carbonate d'ammoniaque serait décomposé et l'urane précipité par l'ammoniaque. Filtrer le précipité de fer et laver avec soin avec une solution à 2 $^0/_0$ de carbonate d'ammoniaque.

Le filtrat renferme la totalité de l'urane et ne doit pas indiquer de traces de vanadium. Quand on le traite par le peroxyde d'hydrogène dans une solution d'acide nitrique : la présence du vanadium est indiquée par une coloration rouge. Ajouter lentement 20 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué (1 : 1) et faire bouillir jusqu'à dégagement d'épaisses vapeurs blanches. Refroidir, diluer à 100 centimètres cubes environ, ajouter 4 pouces carrés d'aluminium en feuille coupée en une demi-douzaine de bandes et faire bouillir pendant une demi heure ou jusqu'à ce que la solution jaune soit devenue vert-pâle. Remplir le flacon avec de l'eau, décanter dans un gobelet et titrer la solution uranée à chaud avec une solution type de permanganate de potasse. L'équivalent en fer du permanganate multiplié par 120/56 donnera la quantité d'urane du demi-gramme de l'échantillon.

Dissoudre le précipité de fer dans de l'acide chlorhydrique dilué, ajouter 10 centimètres cubes d'acide sulfurique, laisser bouillir jusqu'à ce qu'il se dégage des vapeurs blanches, refroidir, diluer, réduire avec de l'aluminium métallique, diluer, décanter dans un gobelet et titrer avec la solution de permanganate de potasse.

Le vanadium est dosé sans autre reprise d'essai ; à cet effet, peser — dans un flacon de 6 onces un 1/2 gramme de minerai, ajouter quelques gouttes d'eau, 10 centimètres cubes d'acide nitrique et 10 centimètres cubes d'acide sulfurique. Laisser bouillir jusqu'à ce qu'il ne reste plus d'acide nitrique et qu'il se dégage des vapeurs blanches d'acide sulfurique. Refroidir, diluer, ajouter de l'aluminium et réduire l'uranium, le vanadium et le fer en laissant bouillir pendant une demi-heure. Remplir le flacon avec de l'eau, décanter dans un gobelet et titrer à chaud avec la solution jaugée de permanganate de potasse.

Le nombre de centimètres cubes de permanganate moins le nombre de centimètres cubes employés pour l'urane et le fer représente le permanganate nécessaire pour oxyder le vanadium, qui, multiplié par 51,1/112 donne la quantité de vanadium pour un demi-gramme de l'échantillon.

La réaction finale du vanadium est lente et il faut ajouter lentement du permanganate jusqu'à ce qu'on obtienne une coloration rose persistante.

Je préfère l'usage de l'aluminium à celui du zinc ou de l'acide sulfureux comme réducteur. Dans le cas du vanadium, si l'on emploie l'acide sulfureux, le vanadium n'est pas réduit aussi complètement que lorsqu'on emploie l'aluminium : en effet, on ne le réduit que jusqu'à la couleur bleue et l'oxydation ne demande que la moitié à peu près de la quantité de permanganate de potasse qui serait nécessaire pour l'oxydation complète.

Le dosage volumétrique du vanadium par le permanganate de potasse présente une suite de belles colorations allant du pourpre au rose en passant par le bleu, le vert et le jaune.

Recherche et dosage de très petites quantités de manganèse.

Par **M. Hugh Marshall.**

(*II Sc. Chemical News.*, février 1901.)

Le procédé le plus sensible pour trouver le manganèse dans une solution consiste à le convertir en permanganate reconnaissable à la couleur qu'il donne à la solution.

On arrive actuellement à ce résultat en employant la méthode que Walter Crum a proposée le premier : l'oxydation au moyen du peroxyde de plomb en présence de l'acide nitrique.

On ne pourra observer la couleur qu'après avoir laissé déposer l'excès de peroxyde et la présence de celui-ci gêne la sensibilité de la réaction lorsqu'il s'agit de traces très faibles de manganèse.

Il est évident que l'essai gagnerait beaucoup à être fait avec un agent d'oxydation soluble et incolore.

Lorsqu'un sel de manganèse est chauffé avec une solution de persulfate, le manganèse est précipité à l'état de peroxyde et, dans des conditions favorables, cette précipitation est complète.

En mettant le mélange à digérer pendant quelque temps, on obtient quelquefois une solution rose due sans doute à la formation d'une petite quantité de permanganate ; mais on n'arrive pas toujours à produire la coloration rose.

J'ai découvert récemment que la présence d'une trace d'un sel d'argent a un effet remarquable sur les solutions de persulfate en accélérant leur action oxydante et, dans certains cas, en produisant des oxydations qui, autrement, n'auraient pas eu lieu. C'est ainsi que la solution de persulfate d'ammoniaque à laquelle on a ajouté une petite quantité de nitrate d'argent se trouve décomposée comme l'indique l'équation suivante :

$$4(AzH^4)^2 S^2O^8 + 3 H^2O = 7 AzH^4HSO^4 + H^2SO^4 + HAzO^3.$$

Ces réactions semblent résulter de la formation et de la décomposition du peroxyde d'argent due probablement à l'action de l'eau sur le persulfate d'argent.

$$Ag^2S^2O^8 + 2 H^2O = 2 H^2SO^4 + Ag^2O^2.$$

Ce procédé d'oxydation a paru pouvoir s'appliquer à la conversion du sel de manganèse en permanganate et l'expérience a confirmé cette manière de voir.

On a pu très facilement découvrir de très petites quantités de manganèse en chauffant doucement la solution avec du persulfate en présence d'acide sulfurique ou d'acide nitrique et en ajoutant une goutte de solution étendue de nitrate d'argent.

Avec de petites quantités, la séparation du peroxyde de manganèse n'a pas lieu ; la solution reste bien claire, mais prend rapidement la coloration rose caractéristique, lorsqu'on atteint la température convenable.

Avant de déterminer la sensibilité de la réaction, on a préparé une solution type en dissolvant 0 gramme, 029 de permanganate de potasse dans 1 litre d'eau. On en a gardé une partie pour servir de comparaison et le reste a été réduit par l'addition d'une goutte ou deux d'acide sulfureux.

Celui-ci contenait alors un 100e de milligramme de manganèse à l'état de manganèse par centimètre cube de solution.

On a précipité 1 centimètre cube de la solution dans un tube d'essai contenant une pincée de persulfate de potasse recristallisé ; on a ensuite ajouté une goutte d'acide sulfurique et une goutte d'une solution diluée de nitrate d'argent et on a chauffé le mélange. Une franche couleur rose est apparue.

On a reconnu qu'on pouvait aussi obtenir une teinte bien nette en employant seulement deux gouttes de la solution (environ 0,1 cc.) contenant 1 millième de milligramme de manganèse, la quantité totale de liquide étant d'environ un demi centimètre cube.

C'est à peu près la limite à laquelle cette méthode cesse d'être applicable.

Pendant l'essai, il faut n'employer qu'une très petite quantité de sel d'argent ; sinon il peut y avoir séparation de peroxyde d'argent finement divisé.

Il vaut mieux ne pas faire bouillir le liquide, mais le laisser de préférence reposer un peu à une température modérée ; de même, si le liquide doit être acide, il faut qu'il le soit modérément, car la réaction n'a pas lieu en présence de l'acide sulfurique ou nitrique très concentré ; on n'a besoin que d'une petite quantité de persulfate et l'on peut employer soit le sel de potassium, soit le sel d'ammonium.

Le persulfate de potassium est bien plus facilement purifié que le sel d'ammonium et se conserve mieux. Il est généralement préférable comme réactif, excepté lorsque sa faible solubilité ou la présence de la potasse constitue un inconvénient.

A l'aide de la réaction ci-dessus, il est très facile de déceler la présence de traces de manganèse dans des substances telles que le marbre blanc en en faisant dissoudre 1 gramme dans l'acide nitrique dilué et en appliquant aussitôt le procédé à la solution obtenue.

Un échantillon d'un dépôt du fond de la mer a donné une réaction bien nette lorsqu'on a fait chauffer quelques milligrammes avec une faible quantité d'acide sulfureux et qu'on a fait l'essai immédiatement après. Comme il y avait une certaine quantité de chlorure dans l'échantillon, il a fallu ajouter du nitrate d'argent jusqu'à ce qu'il ne se produisît plus de précipitation et que la présence du chlorure d'argent blanc ne gênât plus la réaction.

Le même échantillon n'a pas donné la réaction nette du manganèse quand on a fait la perle avec le carbonate de soude, selon le procédé connu.

Il a semblé que la réaction pouvait s'appliquer colorimétriquement aux analyses quantitatives. On a fait l'essai approximatif de la manière suivante :

5 centimètres cubes de la solution type (contenant 0,05 milligr. de manganèse à l'état de $MnSO^4$) ont été oxydés comme d'ordinaire ; 5 centimètres cubes de la solution primitive originale de permanganate (renfermant 0,05 milligr., de manganèse à l'état de $KMnO^4$) ont été acidifiés et dilués au même volume.

Les solutions placées dans des tubes semblables n'ont pas montré de différence appréciable au point de vue de l'intensité de la couleur.

Après avoir reposé quelque temps, la solution primitive de permanganate est devenue nettement plus pâle que l'autre, par suite de la réduction graduelle de sorte que, si l'on se servait de cette réaction pour les analyses quantitatives, il serait préférable de soumettre la solution à essayer à un traitement oxydant analogue à celui qu'on a employé lorsqu'on a essayé le même échantillon.

On pourrait naturellement préparer la solution à essayer avec du permanganate de potasse en rédui-

sant par l'acide sulfureux, ce qui empêcherait tout dépôt de peroxyde de manganèse quand on conserverait la solution.

Dans une communication récemment publiée dans les *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, qui décrivait la décomposition d'une solution de persulfate d'ammonium en présence de sels d'argent, j'ai dit par erreur que les sels chromiques ne sont pas transformés en acide chromique par le persulfate en l'absence d'argent.

L'oxydation a bien lieu avec le persulfate seul, mais elle est accélérée par la présence d'un sel d'argent.

Dosage volumétrique du bismuth.

Par **M. G. Frerichs**.

(*Apoth. Zeit.*, 1900.)

Cette méthode est basée sur la réaction quantitative qui a lieu entre le sulfure de bismuth et le nitrate d'argent avec formation de sulfure d'argent et de nitrate de bismuth.

Le sulfure de bismuth nouvellement précipité est secoué énergiquement pendant un moment avec un volume déterminé de solution N/10 de nitrate d'argent. L'excès d'argent est titré dans une partie aliquote puis déterminé au moyen d'une solution de sulfo-cyanure d'ammonium en employant l'alun de fer et d'ammoniaque comme indicateur. Un centimètre cube de solution de nitrate d'argent N/10 correspond à 0,00693 gr. de bismuth ou 0,00773 gr. d'oxyde de bismuth.

Dosage volumétrique du cuivre à l'état d'oxalate.

Par **M. C. A. Petrus**.

(*England Mining Journal*, 1900.)

L'auteur diffère des chimistes qui nient l'exactitude de la méthode Bournemann pour séparer le cuivre du cadmium, méthode qui consiste à précipiter le cuivre sous forme d'oxalate en présence de l'acide nitrique, à filtrer à chaud et à doser le cuivre par les procédés gravimétriques. Il dit que les quantités de cuivre qui correspondent à 0,0128 gr. au moins d'oxyde, peuvent être complètement précipitées, même en présence d'une proportion modérée d'acide nitrique concentré, par l'addition d'une quantité suffisante d'acide oxalique.

On peut également déterminer quantitativement de petites quantités de cuivre en précipitant par l'acide oxalique et en titrant le précipité par le permanganate de potassium.

On peut séparer le cuivre du cadmium, de l'arsenic, du fer et de petites quantités d'étain en le précipitant par l'acide oxalique dans 50 centimètres cubes d'une solution contenant 5 centimètres cubes d'acide nitrique concentré.

On ne peut faire usage de cette méthode pour séparer le cuivre du zinc, du bismuth et de l'antimoine et il faut remarquer que le cuivre n'est pas précipité complètement si la quantité à doser est inférieure à celle qui correspond à 0,0128 gr. d'oxyde pour 50 centimètres cubes de solution.

Détermination de la chaux par la méthode au citrate.

Par **M. M. Passon**

(*Zeistchrift für angewandte Chemie* 1901, p. 285.)

J'ai recommandé le procédé suivant pour la détermination de la chaux (1) :

La substance calcaire est traitée, dans un ballon d'un demi-litre, par de l'eau régale diluée jusqu'à ce que tout, sauf le sable, soit dissous. Après refroidissement on achève de remplir le ballon et l'on en prend une partie aliquote pour effectuer l'analyse. On verse le liquide dans un verre à précipités, on ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine, puis de l'ammoniaque diluée (1 partie d'ammoniaque pour 2 parties d'eau), jusqu'à ce que le liquide se colore nettement en rouge au-dessus du précipité. On ajoute alors de l'acide citrique à 10 % de façon à redissoudre le précipité et à faire disparaître la coloration. Une fois ceci obtenu, on verse encore 10 centimètres cubes d'acide citrique, afin d'obtenir réellement une dissolution de cet acide. On additionne alors d'eau le contenu du récipient pour porter son volume à 200 centimètres cubes, et l'on précipite directement la chaux par un excès d'oxalate d'ammonium sans se préoccuper du fer, de l'alumine, de la magnésie ni de l'acide phosphorique (l'oxalate d'ammonium doit être ajouté en solution aqueuse). Le précipité se forme à l'état cristallin et

(1) *Zeist. f. ang. Chem.* 1898, N° 34.

dur, et se dépose rapidement, il se lave aussi très facilement. On calcine le précipité avec le filtre et on pèse comme CaO.

Depuis, j'ai remarqué [1] que cette méthode, comme la méthode ordinaire à l'acétate, est inapplicable en présence de fortes quantités de manganèse, on ne peut donc l'employer dans l'analyse des scories Thomas, par exemple.

Par contre, pour les analyses de terrains, elle donne de meilleurs résultats que la méthode à l'acétate.

Cela fut prouvé en analysant des solutions, de titre connu, additionnées de sels de fer, d'alumine et de phosphates, comme celles qu'on rencontre dans ces analyses. Tandis que, par la méthode à l'acétate, on trouvait des nombres trop forts, ceux fournis par la méthode au citrate donnaient des résultats exacts dans la limite des erreurs expérimentales; j'en ai donc conclu que cette méthode était spécialement applicable à l'analyse des terres.

Depuis, nous avons effectué un grand nombre d'analyses de terres de cette façon, et nous avons étudié avec soin les causes d'erreurs du procédé. Nous avons trouvé qu'il est avantageux de neutraliser aussi exactement que possible avec de l'ammoniaque très diluée (1 : 5), et d'ajouter un grand excès d'oxalate d'ammonium. Il arrive fréquemment, dans l'analyse des terres, lorsque la teneur en chaux est faible, qu'il ne se produit pas trace de précipité par addition de 50 centimètres cubes d'oxalate, et que celui-ci ne se forme que pour un excès de réactif plus considérable. C'était, en pratique, une défectuosité du procédé, car l'on n'était jamais sûr que la précipitation avait été totale.

J'ai donc modifié la méthode, non seulement en la simplifiant, mais encore en la rendant absolument sûre.

La portion de liquide employée pour l'analyse est neutralisée avec soin, sans addition préalable de phénolphtaléine, avec de l'ammoniaque très diluée (1 : 5) jusqu'à ce qu'en agitant un peu le récipient, le précipité ne se dissolve plus. On ajoute encore 25 centimètres cubes de la solution diluée de Wagner (20 grammes d'acide citrique cristallisé, et 0,1 gr. d'acide salicylique par litre) qu'on emploie dans les laboratoires agricoles. En quelques minutes, le précipité se redissout complètement. Si ce n'était pas le cas, il faudrait recommencer la neutralisation par l'ammoniaque. Une fois le précipité dissous, on ajoute encore 12-13 centimètres cubes de la solution de Wagner, on porte, avec de l'eau, le volume de liquide à 200 centimètres cubes, et on chauffe jusqu'à l'ébullition. On ajoute alors de l'oxalate d'ammonium à l'état solide, par petites portions, une trop forte addition provoquerait la formation d'une mousse abondante, et le liquide pourrait déborder. On peut ajouter ensuite de plus grandes quantités à la fois sans avoir à redouter cet accident. On ajoute de l'oxalate jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, ce que l'on reconnaît vite avec un peu d'habitude.

On éteint alors la flamme et, une fois le précipité déposé, on essaye le liquide avec une solution aqueuse d'oxalate, mais cela n'est nécessaire que si le précipité est abondant. On laisse reposer pendant la nuit, et le jour suivant on filtre, lave et calcine l'oxalate de chaux.

Composition et analyse de la pourpre de Londres

Par **M. J. K. Haywood.**

(*J. Amer. Chem. Soc.* 1900.)

« La pourpre de Londres » consiste principalement en arséniate et arsénite de calcium additionnés d'un résidu de teinture organique. La quantité d'eau, qu'on a déterminée en séchant à 100° pendant 12 à 15 heures, variait entre 1,87 et 4,07 °/$_0$ d'arsenic en opérant sur quatre échantillons.

On a essayé plusieurs méthodes pour doser l'arsenic ; mais le procédé le plus satisfaisant consistait à dissoudre 2 grammes de l'échantillon dans l'acide chlorhydrique dilué à 60-70°C (20 centimètres cubes de HCl + 80 centimètres cubes de H^2O), filtrer, laver, jusqu'à ce que le filtrat atteignit 300 centimètres cubes, retirer 100 centimètres cubes, ajouter du bicarbonate de soude en excès dans un flacon de 500 centimètres cubes, remplir avec de l'eau jusqu'au trait, quelques gouttes d'éther pour chasser les bulles, filtrer 250 centimètres cubes, ajouter de l'amidon et titrer avec une solution d'iode témoin.

On a ainsi déterminé As^2O^3 dans 50 centimètres cubes de la solution primitive.

50 centimètres cubes de cette solution primitive ont été ensuite chauffés à 80° C sur le bain-marie, et enlevés pour être additionnés de 50 centimètres cubes de HCl et 3 grammes de Kl.

Après avoir laissé reposer pendant 15 minutes pour permettre la réduction de l'acide arsenique, avec évolution d'iode, on a ajouté goutte par goutte une solution décinormale de thiosulfate alcalin, juste ce qu'il en fallait pour enlever l'iode libre (opération difficile au début par suite de la couleur de la solution, mais que la pratique rend facile) ; puis la solution a été rendue alcaline avec du carbonate de soude solide, ensuite légèrement acide avec de l'acide chlorhydrique et, finalement alcaline avec du bicarbonate de soude.

On a effectué le titrage comme avant, avec une solution d'iode décinormale, en employant comme indicateur l'amidon, grâce auquel on a trouvé la totalité de l'arsenic de la substance primitive.

Dans les quatre échantillons examinés, les titres de l'acyde arsénieux variaient entre 6,4 et 17,3, et ceux de l'acide arsenique, entre 35,5 et 26,5 °/$_0$; la quantité totale d'arsenic, calculée comme As^2O^3, variait entre 37 et 40 °/$_0$.

Sur ce total, l'acyde arsénieux soluble (entraîné par l'eau), était 2,4 ; 13,4 ; 3,9 et 1,4 °/$_0$ (et l'acide arsenique soluble, 15,8 ; 7,1 ; 12,5 ; et 19,5 °/$_0$) dans les quatre échantillons pris séparément.

---

(1) *Ibid.* 1899, N° 49.

L'oxyde de calcium variait entre 23,5 et 25 % dont 6,6 à 10,8 % étaient solubles.
D'autres matières inorganiques, principalement du sable, s'élevaient à 2,5-3,5 %.
En examinant l'un après l'autre chacun des quatre échantillons ci-dessus, puis un cinquième, on a reconnu que trois se rapprochaient beaucoup des formules $Ca^3 2(AsO^4)$ et $Ca^3 2(AsO^4)$, tandis que les deux autres paraissaient être des composés dans lesquels la quantité de chaux était moins en rapport avec les anhydrides d'arsenic que dans les formules ci-dessus, c'est-à-dire dans $CaHAsO^4$ et $Ca^2As^2O^5$.

Recherche de l'arsenic dans la bière.

Par **M. V. Kirkby**.

(*Chem. and. Druggist.*, 1900, 57 [1090], 968.)

On recommande l'emploi de la méthode suivante pour reconnaître les traces d'arsenic dans la bière. Il faut toujours amener la bière à un degré de concentration suffisant pour chasser les sulfites et les différents composés dont on s'est servi comme conservateurs.

Le procédé de l'auteur consiste à acidifier, à évaporer jusqu'à siccité sur le bain-marie, et à dissoudre le résidu dans l'eau distillée. On recommande aussi de faire bouillir la bière concentrée avec un peu d'acide sulfureux, afin d'assurer la réduction complète des composés d'arsenic en présence ; mais on devra chasser par l'ébullition tout excès d'acide sulfureux. Le traitement par l'acide sulfureux paraît, dans quelques cas, produire une tache plus sombre causée par les composés d'arsenic présents.

On dilue 9 centimètres cubes de la bière préparée (réduite) avec de l'eau distillée, de façon à obtenir 15 centimètres cubes, et on ajoute de l'acide chlorhydrique (poids spécifique 1,16) exempt d'arsenic pour former 20 centimètres cubes. Le liquide est partagé également dans trois tubes d'essais semblables. — Six autres centimètres cubes de la bière préparée qui n'a pas été bouillie avec l'acide sulfureux, ont été étendus d'eau pour faire 10 centimètres cubes, et on ajoute de l'acide chlorhydrique pour faire 13,3 c. c. ; puis on partage le mélange dans deux tubes d'essais.

On humecte quatre rondelles de papier filtre bien blanc et de texture serrée, chacune avec une goutte de solution de chlorure mercurique (1 pour 20), et une rondelle avec une goutte d'une solution de sous-acétate de plomb ; les papiers réactifs mercuriques sont employés secs ; mais le papier au plomb, humide.

On introduit une baguette de zinc exempt d'arsenic dans chaque tube d'essai, et on obstrue les ouvertures des tubes avec des tampons d'ouate peu serrés ; deux papiers mercuriques et le papier au plomb, sont placés en guise de coiffes sur les trois premiers tubes et deux papiers mercuriques sur les autres.

Lorsque la marche de l'évolution du gaz est trop lente dans un des tubes, on peut l'accélérer par une très douce chaleur.

En l'absence d'arsenic et d'un excès de composés sulfurés, les papiers mercuriques restent blancs ; mais il se produit généralement une tache brune sur le papier au plomb.

La présence de l'arsenic dans la proportion de 0,01 de grain d'acide arsénieux pour 1 gallon fera paraître, au bout d'une heure, une faible tache jaune sur le papier mercurique.

Pour l'essai de la pureté du zinc et des réactifs, il faudra continuer l'opération pendant trois à quatre heures.

Pour doser la quantité d'arsenic présent, il faudra faire des essais comparatifs, en opérant dans les mêmes conditions, avec de la bière exempte d'arsenic (ne pas ajouter d'eau), à laquelle on aura ajouté des proportions variables, mais déterminées, d'acide arsénieux.

Il est préférable de préparer de nouveaux témoins pour chaque série d'expériences, car la couleur des taches est, jusqu'à un certain point, modifiée par la lumière.

Recherche de l'arsenic dans la bière.

Par **M. C. Estcourt**.

(*Chem. News*, 1900, 82, [2412], 287.)

On appelle l'attention sur ce fait que la présence de bisulfites dans la bière empêche de reconnaître de faibles quantités d'arsenic par le procédé de Marsh ou par celui de Reinsch.

La présence de matière organique ne paraît pas avoir une influence si défavorable, puisqu'en mélangeant une bière reconnue complètement exempte d'arsenic avec une quantité déterminée d'acide arsénieux, on a vu que, pratiquement, on pouvait retrouver tout l'arsenic par le procédé Marsh.

En mélangeant une autre partie de la même bière avec une quantité d'arsenic suffisante pour produire un fort dépôt dans le tube chauffé, puis en ajoutant une petite quantité de bisulfite de calcium, et en traitant le produit obtenu par le procédé Marsh, il n'y avait aucun dépôt dans le tube chauffé, mais on pouvait le découvrir au moyen d'une soucoupe de porcelaine présentée à la flamme à l'extrémité du tube.

L'auteur dit que le procédé de Marsh donnera des résultats satisfaisants si l'on soumet la bière à un traitement préliminaire.

Dans ce but, une quantité minima de 100 centimètres cubes de l'échantillon devra être traitée par de l'acide, carbonisé à basse température, le résidu mélangé avec de l'eau filtrée et le filtrat évaporé.

L'évaporation du filtrat est importante pour chasser l'acide sulfureux qui a pu se former dans l'intervalle sous l'action de l'acide sulfurique sur de la matière charbonneuse.

Recherche de l'arsenic dans la bière.

Par **M. A. H. Allen.**

(*Chem. Trade,* 1900.)

L'auteur propose la modifications suivantes du procédé de Reinch. Tous les sulfites en présence dans la solution soumise à l'examen, sont oxydés au moyen d'eau de brôme avant d'être bouillis avec le cuivre, puis on ajoute au liquide une petite quantité d'une solution de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique, pour amener l'arsenic à l'état arsénieux.

On prétend que l'influence nuisible des sulfites se trouve ainsi vaincue, et que l'arsenic se dépose promptement et complètement sur le cuivre.

Recherche de l'arsenic, du sucre, etc., dans la bière.

Par **MM. B. J. Paul** et **A. J. Cowley.**

(*Pharm.* J. 1900.)

Les auteurs font remarquer que, dans la recherche de très petites quantités d'arsenic dans les produits fabriqués, il ne faut pas se fier à certaines indications, en apparence positives, du procédé Gutzeit, par suite de l'influence perturbatrice de certains composés qui peuvent se trouver en présence, tels que l'acide sulfureux ou les sulfites.

L'addition d'iode et l'usage des bandes de papier à filtre saturé d'acétate de plomb, ont été recommandés pour éliminer l'erreur due à la présence de composés de soufre, que l'hydrogène naissant réduit à l'état d'hydrogène sulfuré, mais les auteurs estiment que l'avantage de ces moyens est plus imaginaire que réel.

Il ne faut pas non plus, selon les auteurs, se fier au procédé Marsh pour trouver de petites quantités d'arsenic dans la bière. Ils font observer qu'en opérant sur une pinte de bière, ce procédé n'est pas susceptible de déceler la présence de l'arsenic, si la proportion est notablement inférieure à 0,1 grain par gallon.

Méthode rapide pour chercher l'orangé d'aniline dans le lait.

Par **M. H. C. Lythgoe.**

(*Journal of the American Chemical Society,* vol. XXII, p. 813.)

On introduit environ 15 centimètres cubes de lait dans une casserole en porcelaine, et on ajoute à peu près la même quantité d'acide chlorhydrique (d. 1, 20), en secouant légèrement la casserole, pour mélanger bien les deux liquides et déterminer la résolution du coagulum en fragments plus ou moins volumineux. Si le lait contient de l'orangé d'aniline, le coagulum acquiert une coloration rosée, tandis qu'il est blanc ou jaunâtre, lorsque le lait est exempt de cette matière colorante.

Lorsqu'il est nécessaire de rechercher, en même temps, la formaldéhyde, on peut employer la même solution. Il suffit de l'additionner d'une goutte de chlorure ferrique, et de chauffer à ébullition. En présence de formaldéhyde, il y a production de la teinte pourpre bien connue.

En ce qui concerne les réactifs, nous ajoutons 5 centimètres cubes de chlorure ferrique à 10 % à 2 litres d'acide chlorhydrique du commerce, et nous employons cette liqueur à la recherche de l'orangé d'aniline et de la formaldéhyde dans le lait. L'acide sulfurique ne se prête pas à ces recherches.

Malheureusement, l'essai décrit n'est pas à même de déceler la présence d'autres substances comme le caramel.

Dosage de l'amidon dans les pommes de terre.

Par MM. **G. Baumert** et **H. Bod.**

(*Zeits. für angew. Chem.* 1900, [43] 1074-1078 et 544, 1111-1113.)

Pour fabriquer l'amidon de pommes de terre, une connaissance approfondie des principes amylacés de la matière première est un facteur de très grande importance.

Parmi les divers procédés analytiques en usage, les uns sont physiques, c'est-à-dire qu'on sépare l'amidon par des lavages et qu'on le pèse ensuite.

Dans certains autres, la quantité d'amidon est calculée d'après le pouvoir réducteur sur l'oxyde cuivrique ou la déviation optique de l'échantillon après l'hydrolyse diastatique ou acide.

La majeure partie de la communication des auteurs est consacrée à l'examen critique de ces procédés.

MM. G. Baumert et H. Bode arrivent à la conclusion que les méthodes physiques donnent des résultats bas, à cause de la difficulté qu'on rencontre à séparer la totalité de l'amidon, tandis que les méthodes chimiques donnent des résultats trop élevés par suite de la présence dans la pomme de terre de pentosane et autres substances qui donnent à l'hydrolyse des matières solubles douées de propriétés optiques et réductrices.

Pour conclure, ils proposent comme résultat de leurs expériences la méthode suivante, assurant que non seulement elle n'est pas sujette aux erreurs inhérentes à la plupart des procédés chimiques, mais aussi qu'elle est d'une exactitude rigoureuse, comme l'indiquent les résultats absolument concordants obtenus en répétant les expériences.

Trois grammes de pomme de terre réduite en pulpe fine, séchée à l'air, sont mis à digérer pendant une heure dans une capsule en porcelaine avec 10 centimètres cubes d'eau froide.

Puis, le liquide est décanté sur un petit filtre d'amiante (plaque du filtre : 2 à 3 centimètres de diamètre) ; on remet dans la capsule l'amiante, ainsi que l'amidon adhérent, on ajoute 50 centimètres cubes d'eau, on couvre la capsule et on chauffe pendant trois heures et demie dans un autoclave à une pression maxima d'environ trois atmosphères.

On passe la masse avec de l'eau bouillie dans un flacon de 250 centimètres cubes, et on fait bouillir la solution pendant 10 minutes, on refroidit à 15°C, on dilue jusqu'au trait, on mélange et on filtre sur un filtre plissé.

On ajoute 10 centimètres cubes de solution d'hydrate de soude à 100 centimètres cubes du filtrat, et on mélange peu à peu 25 centimètres cubes du liquide alcalin avec 100 centimètres cubes d'alcool à 94-96 %.

Il faut, pour cette opération, ajouter 1 gramme environ d'amiante fine en flocons, et agiter violemment le liquide, jusqu'à ce que le précipité d'amidon sodique et d'amiante se dépose en laissant surnager une solution très claire. Si cela ne se produit pas au bout d'une minute, on pourra ajouter un peu d'amiante. Le liquide est ensuite décanté dans un tube filtre de Soxhlet garni avec de l'amiante.

Le précipité est entraîné et lavé avec de l'alcool à 80 %, puis avec de l'alcool absolu, et finalement avec de l'éther.

Pendant la filtration, on aura bien soin d'éviter que le précipité se trouve comprimé et que le tube filtre soit toujours plein de liquide.

Le précipité est ensuite égoutté le mieux possible, et le tube chauffé à 120°-130° dans un courant d'air jusqu'à poids constant.

Le précipité d'amidon est alors calciné dans un courant d'air ou d'oxygène, et le tube pesé de nouveau. La diminution de poids représente l'amidon.

Dosage de l'albumine.

(*Chem. Centr.*, 1900.)

L'auteur indique la modification suivante à la méthode proposée par Ritthausen :

On fait bouillir 1 à 2 grammes de la substance avec 50 centimètres cubes d'eau ou, s'il y a de la fécule d'amidon en présence, on chauffe pendant 10 minutes au bain-marie, puis on ajoute 25 centimètres cubes de solution de sulfate de cuivre (60 grammes par litre) et finalement, sans remuer, 25 centimètres cubes de solution de soude caustique (12,5 gr. par litre). Le précipité est filtré, lavé à l'eau chaude, et on détermine le titre de nitrogène.

Les avantages de cette méthode sur celle de Stutzer sont les suivants : les solutions sont stables et promptement préparées ; on évite l'addition de la solution d'alun et de phosphate de potasse, et les précipités qui déposent bien peuvent être facilement filtrés et lavés.

L'examen des fourrages donnent des résultats qui correspondent bien à ceux obtenus par la méthode Stutzer ; ils sont ordinairement un peu plus élevés (en moyenne 0,016 % N) ce qui est probablement dû au contact plus intime qu'on atteint par suite de la présence du précipité dans la solution. Il se produit des différences plus grandes pour les substances qui contiennent des alcaloïdes ou des composés basiques de nitrogène.

Les essais qui ont été faits pour appliquer la méthode à la précipitation des peptones a démontré que les végétaux et l'albumine de l'œuf, dont on a déterminé la solution au moyen du suc gastrique, n'ont pas été précipités complètement, mais on a obtenu des résultats plus élevés que par la méthode Stutzer.

CHIMIE AGRICOLE

Essais sur l'action de phosphates nouveaux.

Par M. le Dr Grimm.

(*Die Chemische Industrie*, vol. XXV, p. 213).

En présence de la consommation de plus en plus forte d'engrais artificiels, on fait depuis longtemps de grands efforts pour utiliser les grands dépôts de phosphates bruts qui ne se prêtent guère à la fabrication des superphosphates. A ce point de vue, il faut mentionner surtout les travaux du prof. Wiborgh, de Stockholm et de Wolters. Ces savants s'étaient proposé de préparer un produit analogue à la farine Thomas, en fondant un mélange de phosphate naturel et de chaux. Mais la fusion d'un mélange de ce genre exige une chaleur tellement intense et une résistance des fours si grande, que le procédé en question n'est guère applicable, vu les énormes frais qu'il entraîne.

En 1897, Wiborgh avait trouvé un procédé permettant de rendre l'acide phosphorique de l'apatite et de tout autre phosphorite plus assimilable par les plantes que ne pouvait le faire la fusion d'un mélange de phosphorite et de chaux. Les minerais de fer, exploités près de Gellivan en Suède, se rencontrent soit à l'état de pureté, soit enclavés dans de l'apatite. Ils sont utilisés à la préparation de fer Martin et sont traités par voie électro-magnétique. Il se forme ainsi un produit résiduaire contenant environ 75 % d'apatite, le restant étant constitué par du feldspath, du quartz, du mica, etc. D'après le procédé breveté de Wiborgh, on mélange intimement ce produit avec 30 % de carbonate de sodium et on chauffe au four à réverbère. La réaction est rapidement terminée, et, ce qui est le plus important, elle a lieu à une température relativement basse, soit 900-1000°. Le produit obtenu doit être considéré comme un mélange de silicate triple de potassium, de sodium et d'aluminium et de triphosphate de calcium, dans lequel 1/6 de chaux est remplacé par la soude. Grâce à l'obligeance de MM. Moritz Fr'nckel et Cie à Gothenbourg (Suède), j'ai pu disposer d'une certaine quantité de phosphate Wiborgh, ce qui m'a permis de le soumettre à une série d'essais. L'analyse en a donné les résultats suivants :

29,09 % d'acide phosphorique total,
25,47 % d'acide phosphorique soluble dans le citrate (d'après Wagner),
37,90 % de chaux totale,
1,39 % de potasse : 8,76 % SiO^2,

25,47 % d'acide phosphorique se trouvent donc sous forme d'acide soluble dans le citrate. On peut admettre que Wiborgh a résolu le problème de l'utilisation de l'acide phosphorique des phosphorites, mais malheureusement le prix élevé de la soude et de la potasse s'opposent à la préparation industrielle de ce produit éminemment précieux pour l'agriculture. Le deuxième phosphate dont je veux parler ici se présente, à ce point de vue, sous un aspect plus favorable. Après un grand nombre d'essais de laboratoire, Wolters est parvenu à préparer un produit dont la fabrication industrielle est plus facile à réaliser. Wolters était d'avis qu'une addition de silice doit augmenter la solubilité dans le citrate des phosphates. On sait en effet qu'en ajoutant du sable à des scories Thomas de qualité inférieure, on les rend plus solubles dans le citrate, et Wagner avait prouvé que le degré de solubilité dans le citrate dépend essentiellement de la présence de certains silicates. A ma connaissance, Wolters avait préparé non seulement un produit, en fondant un mélange de phosphate brut et de sable ou de verre avec addition de carbonate de calcium, mais aussi une farine phosphatée contenant de la potasse. Ce dernier procédé consiste à fondre le phosphate, non seulement avec du carbonate de calcium et de la silice, mais aussi avec les sels de Stassfurt (chlorures et sulfates), beaucoup moins chers que le carbonate de potassium.

Le phosphate Wolters, employé pour les essais dont il va être question, avait la composition suivante :

16,25 % d'acide phosphorique total,
15,08 % d'acide phosphorique soluble dans le citrate (92,80 de P^2O^5 sont donc, sous forme de P^2O^5, solubles dans le citrate),
25,77 % de chaux,
28,36 % de silice.

En même temps que nous avons fait des essais avec les phosphates Wiborgh et Wolters, des essais parallèles ont été faits avec la scorie Thomas et les superphosphates. Ces essais ont été opérés dans des récipients en zinc, pouvant contenir 7000 grammes de terre, et l'action des phosphates a été étudiée sur la moutarde, la luzerne et l'orge. La terre employée, légère et sablonneuse, renfermait, à sec :

0,174 % Az
0,123 % P^2O^5
0,130 % CaO
0,096 % K^2O
0,845 % $Fe^2O^3 + Al^2O^3$

1 partie de cette terre a été mélangée avec 1 partie de sable stérilisé, en gros grains, d'une part,

pour rendre la terre bien poreuse, et, d'autre part, pour diminuer la teneur en substances assimilables. C'est à dessein que nous n'avons pas choisi un sol trop pauvre en acide phosphorique, parce que nous avons voulu voir si les petites quantités d'acide phosphorique introduites dans le sol avec l'engrais, soit 0,25 gr. par récipient, déterminaient une récolte plus riche et si, en même temps, la teneur en acide phosphorique des plantes était augmentée. L'engrais employé, pour chaque récipient, avait la composition suivante :

0,5 grammes K^2O
0,5 » Az
5,0 » $CaCO^3$ (le sol étant très pauvre en chaux)

Les résultats obtenus sont réunis dans les trois tableaux suivants :

TABLEAU I

Essai I. — Moutarde.

Désignation	Dans la substance sèche							Dans la substance verte récoltée	
	Poids moyen de la récolte de deux récipients	Action de P^2O^5 soluble dans l'eau = 100	Différence de récolte à l'égard de P^2O^5 soluble dans l'eau	P^2O^5	P^2O^5 dans la récolte	Cendres brutes	Sable et Silice	Eau	Matières sèches
	gr.			°/₀	gr.	°/₀	°/₀	°/₀	°/₀
Sans engrais	1,6	7,52	— 92,48	0,36	0,0058	13,32	2,01	90,48	9,52
Sans P^2O^5	15,66	73,62	— 26,38	0,398	0,0623	14,67	2,04	87,37	12,63
0,25 gr. P^2O^5 (phosphate Wiborgh)	19,42	91,30	— 8,7	0,428	0,0831	14,22	1,92	86,72	13,28
0,25 gr. P^2O^5 (phosphate Thomas)	19,82	93,13	— 6,87	0,419	0,08305	14,31	2,33	86,42	13,58
0,25 gr. P^2O^5 (phosphate Wolters)	21,13	99,34	— 0,66	0,423	0,08938	14,25	2,32	86,17	13,83
0,25 gr. P^2O^5 (superphosphate)	21,27	100	—	0,422	0,08976	13,72	1,69	86,26	13,74

TABLEAU II

Essai II. — Luzerne.

Désignation	Dans la substance sèche							Dans la substance verte récoltée	
	Poids moyen de la récolte de deux récipients	Action de P^2O^5 soluble dans l'eau = 100	Différence de récolte à l'égard de P^2O^5 soluble dans l'eau	P^2O^5	P^2O^5 dans la récolte	Cendres brutes	Sable et Silice	Eau	Matières sèches
	gr.			°/₀	gr.	°/₀	°/₀	°/₀	°/₀
Sans engrais	3,64	23,57	— 76,43	0,38	0,0138	—	—	77,90	22,10
Sans P^2O^5	12,85	83,22	— 16,78	0,38	0,0488	10,47	0,19	78,55	21,45
0,25 gr. P^2O^5 (phosphate Wiborgh)	15,05	97,41	— 2,59	0,375	0,0564	9,64	0,46	77,29	22,71
0,25 gr. P^2O^5 (phosqhate Thomas)	15,29	99,03	— 0,97	0,39	0,0596	9 92	0,42	77,57	22,43
0,25 gr. P^2O^5 (phosphate Wolters)	15,01	97,22	— 2,78	0,372	0,0558	9,77	0,16	76,14	23,86
0,25 gr. P^2O^5 (superphosphate)	15,44	100,00	—	0,382	0,0590	10,24	0,32	74,66	25,34

TABLEAU III

ESSAI III. — ORGE CHEVALIER.

Désignation	Récolté			
	Paille, Grains	Action de P^2O^5 soluble dans l'eau = 100	Grains	Action de P^2O^5 soluble dans l'eau = 100
	Grammes		Grammes	
Sans engrais	14,3	16,61	2,15	10,46
Sans P^2O^6	82,3	95,58	14,66	71,37
0,25 gr. P^2O^5 (phosphate Wiborgh)	92,95	107,37	20,81	101,31
0,25 gr. P^2O^5 (phosphate Thomas).	89,65	104,1	19.92	96,98
0,25 gr. P^2O^5 (phosphate Wolters).	91,5	106,27	20,84	101,46
0,25 gr. P^2O^5 (superphosphate) . .	86,1	100,00	20,54	100,00

L'essai suivant a été fait dans le but de voir si une addition plus forte d'acide phosphorique soluble dans l'eau et d'acide phosphorique soluble dans le citrate, de potasse et d'azote détermine une grande différence dans la teneur en acide phosphorique de la substance récoltée. Il a été fait usage d'une bonne terre argileuse contenant :

0,134 % Az
0,177 % P^2O^5
0,320 % CaO

Chaque récipient a reçu 1 gramme d'azote et 1 gramme de potasse, et l'essai a porté sur la moutarde blanche.

TABLEAU IV

ESSAI IV. — MOUTARDE.

Désignation	Dans la substance sèche							Dans la substance verte récoltée	
	Poids moyen de la récolte de deux récipients	Action de P^2O^5 soluble dans l'eau = 100	Différence de récolte à l'égard de P^2O^5 soluble dans l'eau	P^2O^5	P^2O_5 dans la récolte	Cendres brutes	Sable et Silice	Eau	Matières sèches
	gr.			%	gr.	%	%	%	%
Sans engrais	8,46	71,51	— 28,49	0,759	0,0640	19,80	2,48	88,36	11,64
Sans P^2O^5	10,05	84,95	— 15,05	0,881	0,0855	20,15	1,81	91,16	8,84
0,5 gr. P^2O^5 (phosphate Wiborgh)	11,91	100,67	+ 0,67	0,952	0,1134	21,27	1,36	89,40	10,60
0,5 gr. P^2O^5 (phosphate Thomas)	12,45	105,24	+ 5,24	1,037	0,1291	21,18	1,07	90,28	9,72
0,5 gr. P^2O^5 (phosphate Wolters)	11,71	98,98	— 1,02	0,995	0,1165	20,10	1,32	89,75	10,25
0,5 gr. P^2O^5 (superphosphate)	11,83	100	—	1,09	0,1290	20,30	1,02	89,51	10,49

Ces chiffres sont intéressants en ce sens que la récolte a subi une augmentation sensible, de par l'acide phosphorique, bien que la terre employée fût riche en substances assimilables.

Les différents essais, résumés dans les tableaux I-IV, montrent surabondamment que le phosphate Wolters, amenant aux plantes de l'acide phosphorique sous une forme facilement assimilable, mérite d'attirer l'attention non seulement au point de vue scientifique, mais aussi au point de vue agricole.

Préparation d'un superphosphate marchand.

Par **M. O. Elschner.**

(*Chemische Zeitung*, vol. XXV, p 68 et 81).

La découverte des gisements de phosphates de la Floride et l'introduction de ces phosphates riches dans l'industrie des engrais allemands constituent un fait important dans l'histoire de cette industrie. Depuis cette époque, l'industrie en question a pris un grand développement, et a réalisé d'énormes progrès, tant au point de vue de la quantité qu'au point de vue de la qualité des produits manufacturés. Tous les efforts tendent notamment à produire des engrais riches, avec, dans le cas de superphosphates, une teneur garantie de 17-19 % d'acide phosphorique soluble dans l'eau. Ce n'est que dans l'Allemagne du Sud et dans la province rhénane qu'on emploie encore parfois des produits moins riches, tandis que les fabricants garantissent même, depuis quelque temps, une teneur de 20 % d'acide phosphorique soluble dans l'eau dans les provinces de Brandebourg, de Poméramie et leurs environs. Cela est peut-être dû à l'emploi du phosphate Christmar, introduit en Allemagne depuis l'année dernière, et qui, très riche en acide phosphorique, se prête à la préparation de superphosphates titrant 20-22 %. La cause pourrait en être aussi dans les modifications qu'ont subi les procédés de fabrication, et peut-être dans une dessiccation extraordinairement forte. Mais l'agriculteur attache surtout beaucoup d'importance à l'aspect physique du superphosphate. Celui-ci doit être tamisé et exempt de grumeaux et de grains grossiers ; son acidité ne doit pas être assez forte pour détériorer les sacs, il ne doit pas se conglomérer, mais doit avoir la consistance du sable fin ou de la farine et surtout il doit être sec, pour constituer un produit marchand.

Il est certain que le superphosphate fraîchement préparé, tel qu'il sort des chambres de désagrégation, forme un produit inachevé dans lequel les combinaisons chimiques, formées pendant l'opération de la désagrégation, sont encore à l'état d'équilibre instable. Ce sont surtout la séparation du sulfate de calcium et sa transformation en cristaux qui ne sont pas encore terminées après un ou plusieurs jours. Ce n'est que pendant la sortie (Ausfahren), opération qui entraîne l'agitation du superphosphate de même que pendant la réduction ou la formation d'amas, que la cristallisation éprouve un dérangement. La conséquence en est une séparation plus rapide des combinaisons cristallisables, séparation qui est encore activée par le séchage subséquent. Lorsqu'on abandonne le superphosphate au repos pendant plusieurs semaines, dans la chambre de désagrégation bien close, le passage de chacun des constituants à l'état cristallin a lieu très lentement et on obtient finalement, assez longtemps après, un produit granuleux au toucher, dans lequel on peut reconnaître, à l'œil nu, des petits cristaux de gypse, et qui offre en outre de petites tables, formées vraisemblablement par du monophosphate de calcium. On comprend donc aisément que le superphosphate doit subir, avant d'être jeté sur le marché, un magasinage plus ou moins prolongé et ce n'est pas uniquement la perte d'eau qui survient alors, même pendant le séchage, qui détermine la dessiccation du superphosphate. Il est évident que, sous ce rapport, la teneur en eau et en acide phosphorique libre joue un rôle, mais il faut faire remarquer qu'un superphosphate fraîchement préparé et modérément desséché, contenant 11 % d'eau, satisfait moins aux exigences du commerce qu'un superphosphate magasiné avec 12-13 % d'eau. Ce fait explique aussi pourquoi les superphosphates bien fabriqués, et même séchés, sont, aussi longtemps qu'ils sont frais, si sensibles à la pression et au choc. C'est que les molécules de chacun des constituants ne se sont pas encore groupées en combinaisons cristallisées, attendu qu'elles se trouvent encore en mouvement et que ce n'est que peu à peu qu'elles s'arrêtent, pour acquérir l'état cristallin. Pour diminuer les frais du séchage artificiel, je règle l'addition d'acide — j'emploie ordinairement de l'acide à 53° Bé à 17° C., et j'opère à 40-60° C., — de telle manière que le superphosphate renferme environ 4-5 % d'acide phosphorique libre. J'obtiens toujours de cette manière, en partant de phosphates de la Floride de bonne qualité, des superphosphates à l'abri de tout reproche et à même de supporter le transport, après un magasinage de deux mois. Pour compenser, autant que possible, les irrégularités qu'offrent malheureusement les phosphates bruts, même lorsqu'ils proviennent du même chargement, j'ai recours à un procédé qui m'est personnel.

J'ai toujours en vue de préparer un superphosphate contenant approximativement la même quantité d'acide libre, et je calcule la quantité d'acide à employer, en déterminant la teneur en substances insolubles dans les acides (sable, silicates, etc.). Il faut d'autant plus d'acide qu'il y a plus de substances insolubles en présence. Il va sans dire que je tiens également compte du fait qu'aux températures élevées la décomposition des combinaisons fluorées, etc., est plus complète, et qu'il faut par conséquent plus d'acide pour la désagrégation.

Mais pour suffire, d'une manière certaine, aux exigences du commerce, pour se mettre à l'abri du reproche de fournir, de temps en temps, un produit peu satisfaisant, la plupart des fabriques d'engrais chimiques se sont vues forcées de prendre des mesures pour abaisser la teneur en eau des superphosphates, qui sont alors plus à même de supporter le transport.

Pour atteindre ce but, on peut avoir recours à trois procédés différents : 1° procédés dans lesquels le dégagement de substances gazeuses ou gazéifiées du mélange encore fluide (mélange de phosphate et d'acide) entraîne des vapeurs d'eau ; dans quelques cas, l'élévation de la chaleur de réaction exerce également une influence favorable sur l'évaporation ; 2° procédés dans lesquels on ajoute certains produits chimiques, ayant pour but la fixation d'eau et partiellement aussi d'acide en excès ; 3° procédés dans lesquels on utilise la chaleur de réaction, atteignant jusqu'à 120°, du superphosphate qui vient d'être sorti ou bien dans lesquels on fait intervenir la chaleur artificielle. A cette catégorie appartiennent également les procédés qui ne sont qu'une combinaison de la chaleur de réaction et de la chaleur artificielle.

Le procédé le plus simple, pour obtenir un produit sec, consiste à ajouter au phosphate brut, avant de le soumettre à la désagrégation, une certaine quantité de carbonate de calcium ou mieux d'un phosphate carbonaté (phosphorites d'Alger, de Ciply, etc.). Le mélange de phosphate et d'acide, en s'écoulant dans la cuve, laisse échapper de l'acide carbonique, et, comme il y a en même temps un notable dégagement de chaleur, ce gaz entraîne une grande partie d'eau, sous forme de vapeurs.

Il peut arriver que l'addition de carbonate de calcium détermine, dans les machines à désagréger, un dégagement d'acide carbonique trop tumultueux, pouvant amener le débordement de la masse semi-fluide. Dans ces conditions, la formation de bulles gazeuses sera réduite, et, pour obvier à ces deux inconvénients, on se servira avec avantage de carbonate de magnésium ou de dolomie pulvérisée. Malheureusement, cette manière de procéder entraîne des frais de fabrication et de main-d'œuvre plus élevés ; en même temps que la teneur en acide phosphorique soluble dans l'eau est diminuée.

Avant de terminer, je ne puis m'empêcher d'attirer encore une fois l'attention sur la formation graduelle de chacun des constituants du superphosphate, parce qu'on pourrait peut-être baser sur ce fait un procédé de préparation de superphosphate sec, dès la sortie de la chambre de désagrégation, et cela sans emploi de séchoirs spéciaux. On laisse s'écouler le mélange de phosphate et d'acide dans des grandes chambres, pouvant recevoir plusieurs tonnes de ce mélange. Lorsqu'on fait usage d'acide sulfurique de moins de 52° Bé, la masse s'étend rapidement et forme une couche mince. Chaque fabrique devrait posséder un certain nombre de chambres de ce genre. On lance à travers ces chambres les gaz des générateurs, avant leur entrée dans la cheminée, et, grâce à leur haute température, les minces couches de superphosphates sont rapidement desséchées. Le produit restera dans ces chambres pendant plusieurs semaines, il sera alors réduit en poussière, au moyen d'une machine appropriée, et refroidi. Le superphosphate ainsi obtenu pourra, je le suppose du moins, être directement mis en sacs et expédié. Il va sans dire que les frais de fabrication seront ainsi diminués et la préparation d'un superphosphate marchand pourra être obtenue à meilleur compte.

Sur la solubilité de l'acide phosphorique du phosphate d'os dans l'acide citrique.

Par **M. Th Methner.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, vol. XIV, p. 134).

Les essais pratiques (1), faits dans ces derniers temps, ont montré la grande efficacité de l'acide phosphorique de la poudre d'os, comparé à l'acide phosphorique de la scorie Thomas. Ils ont, en outre, apporté une explication à l'inexactitude des essais faits antérieurement (2). Il était très étonnant dès lors que l'analyse chimique ne pût parvenir, elle aussi, à constater cette efficacité.

Lorsqu'on analyse une poudre d'os dégélatinés par le procédé imaginé par Wagner pour les scories Thomas (5 grammes de substance agités, pendant une demi-heure, avec 500 de solution à 2 % d'acide citrique), on ne fait entrer que 84,1 % de la totalité d'acide phosphorique total en présence, et même, après repos de 24 heures, cette proportion ne s'élève qu'à 85,9 %. Ce fait est d'autant plus surprenant qu'on devrait admettre, *a priori*, que le phosphate de calcium, sous forme de poudre d'os dégélatinés, devrait se dissoudre plus facilement et plus rapidement que le phosphate de calcium qui a été enclavé, à l'état de fusion ignée, dans des corps difficilement solubles, tel qu'il existe, en d'autres termes, dans la scorie Thomas.

La cause de cette manière de se comporter est due, comme le prouvent les essais dont il va être question, à ce que la dissolution d'une certaine quantité d'acide phosphorique exige une quantité déterminée d'acide citrique. On ne peut guère analyser une poudre d'os dégélatinés à 30 % d'acide phosphorique d'après une méthode qui n'a été imaginée que pour les propriétés particulières de la scorie Thomas contenant environ 16 % d'acide phosphorique.

Pour que les résultats analytiques pussent exprimer, d'une manière plus tangible, l'efficacité de la scorie Thomas, on a remplacé le citrate d'ammonium par l'acide citrique à 2 %. De la même manière, on doit chercher une modification qui permettrait de reconnaître la valeur de l'acide phosphorique de la poudre d'os, déjà par l'analyse chimique.

Si, comme il a été dit plus haut, les quantités de l'acide citrique dissolvant et de l'acide phosphorique à dissoudre doivent être dans un certain rapport, qui est, dans le cas de scorie Thomas, de 100 : 8, ce rapport doit évidemment être aussi observé pour la poudre d'os. Un essai fait sur 2,5 gr. de poudre d'os = 0,75 gr. d'acide phosphorique, au lieu de 5 grammes de poudre d'os = 1,5 gr. d'acide phosphorique, devait conduire au but cherché et prévu, à condition, bien entendu, que, pour le reste, la marche analytique fût rigoureusement observée. Six échantillons différents de poudre d'os ont été soumis à l'analyse, et la méthode prescrite pour la scorie Thomas a été exactement suivie.

---

(1) Meissl. — *Oesterreichischer landwirthschaftliches Wochenblatt*, 1897, n° 34 ; — Dafert et Reitmair. — *Zeitschr. f. d. landw. Versuchswesen in Oesterreich*, 1900, n° 6.

(2) Kellner et Böttcher. — *Sächsische landw. Zeitschr.*, 1900, n° 26.

Voici les résultats obtenus.

Poudre d'os	P^2O^5 total %	P^2O^5 soluble dans l'acide citrique %	Dissous %	Prise d'essai
I	29,81	28,90	96,9	2,5 gr.
II	30,71	29,58	96,3	de poudre d'os
III	31,86	30,06	94,4	et
IV	30,13	28,91	95,9	500 centimètres cubes
V	28,66	28,01	98,0	d'acide citrique
VI	30,19	28,27	93,6	à 2 %
Moyenne			95,75	

Il est donc prouvé que l'acide phosphorique de la poudre d'os est soluble dans l'acide citrique au même titre que l'acide phosphorique de la scorie Thomas. On voit, de plus, que la plus forte solubilité coïncide avec la plus faible quantité d'acide phosphorique, et ce fait permet d'admettre que la solubilité est augmentée encore, lorsque le rapport acide citrique : acide phosphorique est plus favorable que 100 : 7,5.

Contribution du laboratoire chimique du district agricole de la Caroline du Nord.

Modification de Kilgore à la méthode volumétrique de dosage de l'acide phosphorique.

Par **M. C. B. Williams.**

(*The Journal of the American Chemical Society*, janvier 1901).

Dans les laboratoires des stations de contrôle des engrais et autres établissements où, tous les ans, on a besoin de faire des dosages d'acide phosphorique avec rapidité et exactitude, on a — depuis quelque temps — reconnu l'impérieuse nécessité de trouver une méthode plus rapide que la méthode gravimétrique. En 1894, M. Kilgore, alors rapporteur de l'association des chimistes agricoles officiels, comprenant ce besoin urgent, a été le premier à assumer la tâche d'étudier avec le plus grand soin la méthode volumétrique modifiée avant de la soumettre au jugement de l'association.

Dans son rapport, il a rendu hommage à M. Henry Pemberton qui, l'année précédente, avait publié le détail d'une méthode qu'un certain nombre de chimistes avaient employée avec succès.

M. Kilgore avait obtenu avec cette méthode des résultats assez satisfaisants, mais non uniformément satisfaisants.

Après de nombreuses expériences touchant l'agent de précipitation, la précipitation et la filtration, il a proposé une modification à la méthode Pemberton qui peut être appliquée avantageusement pour l'analyse des engrais.

Depuis lors, chaque année nouvelle a apporté de nouvelles modifications. En Amérique, dans un grand nombre de laboratoires, on emploie une méthode qui donne des résultats très satisfaisants sous le rapport de l'exactitude et de la rapidité.

Au printemps dernier, l'écrivain a été à même de précipiter par l'agitation, de laver et de titrer chaque jour avec une grande facilité 30 échantillons de phosphates d'après cette méthode volumétrique modifiée.

Les réactifs employés sont les mêmes que ceux recommandés pour la méthode volumétrique par l'association des chimistes agricoles officiels, excepté que la concentration des solutions-types de potasse [1] et d'acide nitrique est déterminée de manière à ce que 1 centimètre cube de chaque représente 0,5 milligr. d'acide phosphorique. C'est la moitié de la concentration indiquée dans la méthode de l'Association. On procède de la manière suivante :

La masse est amenée en solution, selon le procédé connu, en faisant bouillir dans un flacon de 200 centimètres cubes, sur un bain de sable, 3 grammes d'engrais avec 30 centimètres cubes d'acide nitrique concentré et 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 8 ou 10 %, excepté lorsqu'il s'agit d'engrais renfermant beaucoup de fer et d'alumine ; dans ce dernier cas, on ajoute d'abord 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré seul et on fait bouillir pendant 30 à 40 minutes. Après avoir laissé refroidir légèrement on ajoute 30 centimètres cubes d'acide nitrique et on prolonge l'ébullition jusqu'à ce qu'on ait enlevé l'excès d'acide chlorhydrique. Après refroidissement, former un volume déterminé et filtrer une partie aliquote ou laisser reposer pendant quelques heures avant de me-

(1) On élimine l'acide carbonique en dissolvant l'hydrate de potasse dans l'alcool à 95 % ; on laisse déposer et on sépare le carbonate de potasse par décantation ou filtration : cette méthode est beaucoup plus simple et plus rapide que celle à l'hydrate de baryte.

surer. Cette dernière opération a pour but de permettre au liquide surnageant de devenir parfaitement clair, afin qu'on puisse le pipeter sans filtrer.

20 centimètres cubes de solution correspondant à 0,2 gr. d'engrais (excepté lorsqu'il s'agit d'échantillons renfermant plus de 20 °/₀ d'acide phosphorique quand on emploie 10 centimètres cubes) sont introduits dans un flacon d'Erlenmeyer dont le col a un diamètre intérieur d'environ 40 millimètres. On ajoute 10 à 12 grammes de nitrate d'ammonium et 50 centimètres cubes d'eau distillée. On neutralise l'excès d'acide avec de l'ammoniaque. Lorsque le liquide s'est refroidi, on ajoute 30 centimètres cubes de solution molybdique récemment filtrée et on place le flacon soigneusement bouché avec un bouchon en caoutchouc dans une machine à secouer (babillard) Wagner, actionnée par un moteur à air qu'on maintient à 45-55 tours parce qu'il a été constaté que cette vitesse donne le maximum d'agitation efficace. On ôte alors le flacon de la machine, on filtre et on lave par succion sur un filtre préparé de la manière suivante :

La petite extrémité d'un filtre à charbon passe dans une bouteille à pression de 16 onces (par pouce carré) forme Erlenmeyer ; au fond du filtre se trouve un disque ou une plaque de porcelaine perforée à laquelle vient s'attacher d'une manière rigide un fil de cuivre n° 19, d'environ 25 centimètres de longueur, se prolongeant vers le bas jusque dans la bouteille à pression. Le disque est recouvert d'une mince couche d'amiante.

Après avoir transvasé le phosphomolybdate d'ammonium et fait écouler le contenu du flacon sur le filtre d'amiante, on soumet le précipité à trois nouveaux lavages, on enlève ensuite le bouchon de la bouteille Erlenmeyer ainsi que la petite extrémité du filtre à charbon ; on tient bien droit au-dessus de l'évier, on lave soigneusement l'extérieur avec de l'eau distillée pour enlever l'acide. On conserve le filtre à charbon dans l'embouchure du flacon qui contenait primitivement le précipité en maintenant toujours la petite tige et, à l'aide du fil de cuivre qui se prolonge au delà de la petite extrémité du filtre à charbon, on refoule le disque, l'amiante et le précipité dans le flacon. On lave avec soin le disque et l'intérieur du filtre à charbon et on titre en se servant d'un agitateur d'environ 30 centimètres de long afin de bien agiter pendant l'opération.

Pour les dosages des substances insolubles, on prend 40 centimètres cubes de solution correspondant à 0,4 gr. d'engrais La précipitation, l'agitation, le lavage et le titrage sont pratiquement les mêmes qu'avec des masses, excepté qu'on ajoute peu ou pas d'eau en préparant la précipitation. Au printemps dernier, 1 000 essais et 1 000 insolubles ont été déterminés par la méthode ci-dessus sans qu'on ait eu une seule précipitation incomplète ; le précipité jaune se présentait sous la forme granulaire et était aisément filtré et lavé.

Il faut, pour les lavages, employer l'eau distillée, car les matières en suspension, dans l'eau ordinaire, non seulement retardent la filtration, mais forment sur le précipité un dépôt compact qui augmente beaucoup la difficulté d'effectuer la filtration et le titrage du précipité jaune avec l'alcali titré et masque le changement de couleur de l'indicateur.

L'année dernière, un grand nombre de résultats comparatifs ont été obtenus dans ce laboratoire avec des engrais du commerce mis en vente dans le district, afin d'expérimenter la méthode volumétrique telle que nous l'avons décrite plus haut, en comparaison avec la méthode gravimétrique officielle de l'association. Dans tous les cas, les résultats ont été extrêmement satisfaisants.

L'été dernier, trois échantillons, deux de roche de phosphate pulvérisée et un de scorie américaine, envoyés par l'expert en acide phosphorique de l'Association des Chimistes agricoles officiels, ont été analysés et ont donné les résultats suivants :

Numéros	Méthode gravimétrique	Méthode volumétrique
389 (1)	13,55	13,45
	14,43	13,50
		13,51
		13,50
390 (2)	17,21	
	17,23	16,88
	17,27	16,93
	17,35	16,95
	17,33	16,90
	17,27	
391 (1)	26,01	25,90
	26,10	25,80
	27,11	25,85
	26,02	25,88

On remarquera que les résultats gravimétriques de l'échantillon n° 390 sont sensiblement plus élevés que ceux obtenus par voie volumétrique.

Ceci est probablement dû à la présence du fer dans le pyrophosphate de magnésium, car le fer a révélé sa présence. L'échantillon n° 391 contenant 4,70 °/₀ d'oxyde ferrique, c'est à cette cause qu'on peut attribuer les différences plus sensibles que pour le n° 389 entre les résultats gravimétriques et volumétriques.

(1) Roche de phosphate pulvérisée.
(2) Scorie américaine.

Sur l'état de division de l'azote dans les engrais chimiques.

Par **M. J. Ostersetzer.**

(*Chemical News*, 1901, p. 3).

Dans un article paru en 1884 (*Chemical News*, p. 291) j'ai montré, par une série d'expériences de laboratoire, combien il était facile de solubiliser l'azote des combinaisons organiques par l'action de l'acide sulfurique. Il n'est pas possible d'arriver à décomposer jusqu'à la limite théorique les combinaisons organiques azotées, dans les fabriques d'engrais, et cela ne semble même pas désirable. Il est néanmoins indubitable qu'on retrouve de plus ou moins grandes quantités de sulfate d'ammoniaque dans les portions solubles d'engrais dont l'azote ne provient que de source organique. J'ai récemment analysé quelques échantillons d'engrais de ce genre et j'ai obtenu les résultats suivants :

Numéros	$^0/_0$ d'azote solubilisé	$^0/_0$ d'azote resté insoluble
1	23,16	76,84
2	38,30	61,70
3	25,15	74,85
4	36,91	63,09
5	28,80	71,20
6	29,89	70,11

On voit donc qu'en plus des composés organiques azotés mélangés d'une façon homogène, on forme du sulfate d'ammoniaque à un état de division tel qu'on ne peut l'obtenir par des moyens mécaniques. Le mélange est beaucoup plus intime que celui auquel on arriverait en ajoutant directement à l'engrais des sels d'ammoniaque du commerce, opération que pratiquent souvent les agriculteurs pour préparer leurs formules.

La question de l'état de division de l'azote attire de plus en plus l'attention, au double point de vue théorique et pratique. On a trouvé fréquemment que les mauvais résultats — et même les résultats négatifs, — obtenus avec des terrains servant aux expériences, pouvaient être attribués au manque d'homogénéité de l'engrais ; on a prouvé, par exemple, qu'une mince couche de superphosphate ou d'une autre substance retarde l'action du sulfate d'ammoniaque (Pomorski, *Zeits. Landw. Versuchs. Oesterr*, 1900, p. 649).

La composition chimique reste bien le facteur le plus important pour estimer la valeur d'un engrais, mais, à en juger par le courant actuel d'opinion, ce mode d'évaluation ainsi que l'expérience pratique devront être complétés par une détermination soigneuse de l'état de division de la substance à tous les points de vue.

Utilisation des scories des hauts fourneaux comme engrais.

Par **M. A. D. Elbers.**

(*Eng. and Mining, J.*, **1900**, p. 517).

L'auteur discute la question de l'utilisation des scories fortement calcaires des hauts-fourneaux aux lieu et place de la chaux et des marnes. L'auteur a déjà montré qu'on ne peut utiliser les scories acides, mais les scories basiques, c'est-à-dire dont les silicates sont inférieurs au sesquisilicate (rapport de l'oxygène de l'acide à celui de la base inférieure au rapport 1 1/2 : 1) se décomposent facilement dans le sol en donnant de la silice et de la chaux. Il est essentiel que la contexture physique des scories soient appropriées à ce but spécial.

Les scories granulées et la poudre qu'on en fait ne peuvent être employées. Les scories désagrégées par la chaleur seule sont préférables à celles qu'on durcit et pulvérise ensuite. Les scories de composition ordinaire se désagrègent en une masse plus ou moins pulvérulente si on les coule dans des fosses en grandes quantités (20 à 30 tonnes) afin qu'elles se refroidissent graduellement. Ces scories pulvérulentes ne chargent pas le sol auquel on les mélange. Les scories les plus avantageuses pour ce traitement et pour leur utilisation comme engrais sont riches en chaux, pauvres en magnésie et à peu près exemptes de fer et de manganèse. Leur rapport en oxygène acide et basique varie entre 0,67 : 1 et 1 : 1.

L'auteur montre que les deux essais suivants donnent une idée de la qualité, comme engrais, des scories : 1° si la scorie pulvérisée est facilement soluble dans une solution acide normale, elle peut être utilisée, à condition d'être désagrégée par refroidissement lent ; — 2° on grille un échantillon de scorie refroidie à l'air et pulvérisée jusqu'à ce qu'il ne renferme plus de soufre, on dissout la chaux libre du résidu et on traite 1/8 à 1/4 d'once de la masse obtenue par de l'eau de Seltz, dans un flacon de 4 à 8 onces. Au bout de 24 heures, pendant lesquelles on a agité de temps à autre, on ajoute un peu d'acide oxalique. Si le précipité qui se forme indique que la solution est « bien saturée de carbonate de chaux » la scorie, à condition d'être désagrégée par refroidissement lent, peut être utilisée comme engrais, résidu de CaO. Ca (OCl) Cl. H^2O, de sorte que les deux molécules d'eau sont probablement liées de façons différentes ; — 3° tandis que le composé CaO. Ca (OCl). H^2O n'est pas décomposé

par l'anhydride carbonique sec, le composé Ca (OCl) Cl. H^2O dégage du chlore dans ces conditions. L'auteur espère pouvoir établir ces formules de constitution grâce à de nouvelles recherches actuellement entreprises.

Méthode rapide de dosage du potassium dans les sels de potasse

Par **M. H. Neubauer**

(*Zeitschrift für analytische chemie*, **39**, p. 481.)

L'auteur s'est basé sur la méthode de Finkener (*Handbuch d. anal. chem.*, par Rose, v. II, p. 923), pour donner le procédé suivant de dosage du potassium dans les « sels de potasse ». Comme on le sait on désigne sous ce nom un mélange de sulfates et de chlorures de potassium, sodium et magnésium. On évapore directement, au B.-M , 25 centimètres cubes de la solution aqueuse à 2 $^0/_0$ de substance additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique et d'un léger excès de chlorure de platine. Il est inutile de chauffer trop longtemps. Après refroidissement, on ajoute à la masse environ 1 centimètre cube d'eau, on broie soigneusement avec une baguette de verre et l'on ajoute, en trois fois, 30 centimètres cubes d'alcool à 93-96 $^0/_0$ en broyant chaque fois le mélange. S'il y a beaucoup de sodium et de magnésium le magma prend tout d'abord une consistance caillebotée, mais il finit toujours par devenir dur et cristallin. On laisse reposer une demi-heure la capsule où se fait l'opération, en grattant, de temps à autre, le dépôt avec une baguette de verre. On filtre sur un filtre d'amiante placé dans un creuset de platine, en décantant le plus possible la solution et en lavant le résidu avec de l'alcool dilué. On chasse ensuite, avec de l'alcool, la masse des sels dans le creuset et on élimine l'alcool avec de l'éther qu'on chasse lui-même au moyen d'un bon courant d'air. On chauffe ensuite le chlorure double de platine et de potassium avec les autres sels dans un courant d'hydrogène ou de gaz d'éclairage. On dirige un courant peu fort de gaz par un tube traversant le couvercle du creuset en chauffant d'abord très faiblement. Sans cela des particules de platine pourraient être entraînées par la décrépitation des cristaux et le dégagement d'acide chlorhydrique. Au bout de cinq minutes on augmente un peu la flamme de façon que le milieu du fond du creuset atteigne le rouge-sombre. On laisse ainsi vingt minutes, puis on interrompt le courant de gaz, on laisse refroidir et on humecte l'intérieur du creuset avec de l'eau froide, puis on lave une quinzaine de fois à l'eau chaude, jusqu'à ce que tous les sels solubles soient dissous. On remplit ensuite le creuset d'acide azotique à 5 $^0/_0$ et on laisse reposer une demi-heure en en ajoutant de temps en temps. On enlève ensuite l'acide, on lave à l'eau chaude, on sèche et on calcine le platine obtenu. Le poids de celui-ci, multiplié par 0,48108, donne le poids d'oxyde de potassium (K^2O). Il faut répéter le traitement à l'acide pour être sûr qu'on a éliminé tous les sels solubles. Naturellement, le creuset peut servir pour une nouvelle détermination de potassium, sans qu'il soit nécessaire d'enlever le platine. L'auteur décrit les essais qui l'ont amené à donner cette forme à la méthode. On n'emploie pas l'acide chlorhydrique pour les lavages parce qu'en présence des chlorures, il dissout la mousse de platine en donnant un liquide noirâtre.

Influence de la répartition des engrais sur leur action, par M. M. Pomorski. (*Z. landw. Vers. Wes. Oest* **3**, 649).

L'auteur a étudié, dans des cultures d'essai très étendues, l'influence de la répartition des engrais sur la croissance et la nutrition des plantes. On a choisi des conditions variables pour le mode de répartition et la profondeur ou l'on enfouissait l'engrais. En répartissant également de l'engrais (salpêtre) dans des champs d'avoine. soit à la surface du sol soit dans des sillons, on trouva que l'azote extrait par l'avoine à partir de mêmes quantités de salpêtre dépendait de la distance séparant l'engrais de la plante. Ses études effectuées en 1896 montrèrent que les engrais (salpêtre et superphosphate) agissent plus activement s'ils sont intimement mélangés à la terre que si l'on forme des couches superposées, épaisses de 10 centimètres de terre et d'engrais. Les engrais phosphatés exercent une action différente sur le grain et sur le chaume. En 1897, on institua des essais pour étudier les proportions à prendre de sulfate d'ammoniaque, de superphosphate et de scorie Thomas en même temps que l'influence de ces composés dans la culture de l'avoine et de l'orge. L'auteur étudie d'une façon approfondie l'influence de la répartition sur la croissance et la nutrition de la plante. ainsi que les façons différentes dont se comportent l'avoine et l'orge. En 1898 et 1899 les essais portèrent sur des plantes bulbeuses. Il nettement des expériences de l'auteur que la quantité d'engrais réparti et le mode de répartition exerce ressort une influence qui varie avec les diverses sortes d'engrais et de plantes. Ces faits s'expliquent par les modes variables de développement des racines et de nutrition. En pratique, on doit apporter beaucoup d'attention à la répartition très influente pour la bonne action de l'engrais, on arrive souvent à augmenter ainsi cette action en épargnant du produit. Pour étudier la quotité d'un engrais, il faut déterminer son meilleur mode de répartition et l'action des composés accessoires afin de pouvoir éliminer cette influence. Les méthodes de Wagner et de Hellriegel destinées à déterminer l'action relative des divers engrais doivent être améliorées dans ce sens.

Influence de la chaux sur la germination, par M. R. Windisch. (*Landw. Ver. stat.* **54**, p. 283).

L'auteur a étudié l'influence de la chaux sur la germination en additionnant l'eau d'arrosage de quantités variables de cette substance. On a étudié les végétaux suivants : blé, orge, seigle, avoine,

maïs, colza, lin, chanvre, haricots, pois chiche, vesce des prés, fèves. L'auteur indique la marche et l'ordre des expériences et résume leurs résultats dans des tableaux. Dans la première série d'essais, la teneur de l'eau en chaux a varié de 0,013 % à 4 % ; dans la seconde série de 0,05 % à 5 %. L'action nuisible de la chaux est plus accentuée en solution diluée. Cette action est probablement due à la chaux en solution. Dans quelques autres cas, la chaux émulsionnée semble s'être déposée mécaniquement sur la pellicule de certaines sortes de semences et en avoir obstrué les pores, causant ainsi un véritable étouffement de la graine. La chaux nuit peu ou pas aux céréales, dans quelques cas la germination s'effectuait même mieux, la germination du maïs est un peu retardée. La chaux est peu nuisible au lin, plus au chanvre. Le colza est sensible même aux solutions diluées. Les légumineuses, sans exception, souffrent surtout de la chaux, la germination est très lente et les graines sont tuées par des solutions assez diluées.

Sur la valeur comme engrais des scories Thomas, par MM. F. W Dafert et O. Reitmair. (*Zeits, landw, Vers. Wes. Oest.*, 1899, p. 75).

1. *Valeur comme engrais de diverses scories.* — Les résultats de la méthode de Wagner sont souvent en désaccord avec les essais pratiques d'engrais. C'est ainsi que Meissl et Reitmar (Z. land. Vers. Wes. Oest. **1**, 6 ; C. **98**, I, 523) déclarent que des phosphates à forte et à faible teneur en acide phosphorique soluble dans le citrate agissent de même sur la qualité et la quantité des récoltes. Il ne serait donc pas juste d'attribuer plus de valeur à l'acide phosphorique soluble dans le citrate qu'à l'acide total. Les essais en pots effectués par Reitmair à Korneburg donnèrent une concordance satisfaisante entre l'acide phosphorique assimilé et l'acide soluble dans l'acide citrique et les citrates. Comme la récolte en grain et en chaume est le but principal de la culture des céréales, comme la teneur en phosphore des plantes cultivées en pots diffère de celle des plantes cultivées en pleine terre et comme, pour celles-ci aussi, on sait qu'il y a une relation entre le produit en grain et en chaume, on ne doit juger de la valeur de l'engrais que par la récolte. Néanmoins les auteurs ne méconnaissent pas l'intérêt scientifique qui s'attache à l'assimilation de l'acide phosphorique ni à la « solubilité théorique » que l'on calcule pour ce composé. La comparaison des résultats expérimentaux de Wagner et de Reitmair et les expériences faites dans les cultures d'essai conduit les auteurs à préciser comme il suit leur manière de voir :

1) En ce qui concerne l'augmentation de produit en grain, les scories de Thomas pulvérisées agissent, en règle générale, proportionnellement à l'acide phosphorique total qu'elles renferment.

2) La rapidité et l'intensité de l'action dépendent du degré de finesse et de la nature de la scorie.

3) La solubilité dans les liquides faiblement acides est, dans une certaine mesure, un très bon moyen pour déterminer la qualité et aussi le degré de pulvérisation des scories.

4) La solubilité dans les citrates et l'acide citrique (Wagner) n'est pas, en elle-même, une preuve de la valeur pratique des scories de Thomas.

Pour être en accord avec ces expériences, les auteurs recommandent d'acheter les scories de Thomas d'après leur teneur en acide phosphorique total. Les 90 % de celui-ci doivent être solubles dans une solution à 5 % d'acide formique.

Au point de vue de l'analyse chimique, les auteurs préconisent la détermination de l'acide phosphorique total au moyen d'une solution très concentrée de molybdate et à froid. Ils procèdent de même pour la partie soluble dans l'acide formique au bout d'une demi-heure de contact. Le précipité est agité avec de l'eau et versé dans un cylindre gradué ; on laisse déposer et, du volume occupé, on déduit l'acide phosphorique.

Sur la valeur comme engrais des scories Thomas, par M. V. Schenke. (*Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Chem.*, **29**, p. 88).

L'auteur s'élève contre les conclusions de Dafert et Reitmair (v. article précédent) parce que ces savants n'ont tenu compte que de quelques séries d'essais (seulement pour les fumages d'automne). Ils ne se sont aussi servi que des expériences en pots relatives à l'avoine parmi celles effectuées à Korneburg. On ne peut refuser une importance pratique à la méthode de Wagner, même si les résultats qu'elle fournit ne sont pas toujours parallèles à la production de grain et de chaume et bien que la relation entre la récolte et l'assimilation du phosphore ne soient pas encore éclaircies. Les conclusions de Dafert et Reitmair feraient rétrograder l'industrie des scories de Thomas. La grande puissance dissolvante de l'acide formique à 5 % faciliterait les falsifications. Les frais d'analyse seraient sensiblement augmentés par la méthode préconisée pour le dosage de l'acide total et de l'acide soluble. On doit bien plutôt recommander de conserver la méthode actuelle, d'autant plus qu'on apprécie, par la diminution de solubilité dans l'acide citrique, le degré de finesse de la poudre, condition si importante pour cet engrais. En effet, les particules un peu grosses ne sont pour ainsi dire pas attaquées, à froid, par l'acide citrique à 2 %.

Sur la valeur comme engrais des scories Thomas, par M. Dafert. (*Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch.*, **29**, 658).

Répondant à l'article de Schenke (voir ci-dessus), l'auteur remarque que ni lui, ni son collaborateur, ni d'autres adversaires de la « solubilité dans l'acide citrique » ne mettent en doute les résultats expérimentaux de Wagner. Ils contestent seulement que la quantité d'acide phosphorique assimilée par une plante en pot soit une mesure de la valeur pratique de l'engrais. La méthode préconisée d'après la solubilité dans l'acide formique n'est qu'accessoire ; actuellement, en Autriche, sur l'avis de l'auteur, on se base sur l'acide phosphorique total en exigeant que les 80 % de cet acide soient solubles dans l'acide citrique.

L'opinion de l'auteur et de son collaborateur est basée sur des essais qui n'ont fait l'objet que d'une communication préliminaire et qui ont été entrepris en 1899, à la suite d'objections faites par Wagner,

en employant une proportion moindre d'acide phosphorique et en outre sur les essais de Meissl et Reitmair datant de 1896. Dans les deux cas, on a observé que les scories à forte et à faible solubilité dans les citrates avaient presque la même valeur. La garantie d'une solubilité de 80 $^0/_0$ dans l'acide citrique, exigée en Autriche, a pour but d'éviter une falsification avec des matières de moindre valeur ; car, au point de vue de la tenuité de la matière, qualité importante mais souvent exagérée, on ne peut rien garantir par cette méthode.

Contrairement à ce que croit Schenke, une scorie grossièrement pulvérisée peut présenter une forte solubilité dans l'acide citrique ; c'est ainsi que la solubilité de scories très grossières n'était que de 7 $^0/_0$ inférieure à celle de scories convenablement pulvérisées. Quant aux autres assertions de Schenke, l'auteur s'en rapporte à diverses autres publications.

Action de l'acide phosphorique sous ses différents états, par F. W. Daffert et O. Reitmair (*Zeitschr. landw. Vers.-Wes. Oesterr.*, 1900, p. 589).

Les auteurs ont fait un grand nombre d'essais pratiques, pour étudier la question de l'utilisation de différents engrais à acide phosphorique. Ils ont porté toute leur attention sur l'augmentation de la récolte de grains, l'assimilation de l'acide phosphorique par les plantes et l'augmentation de la quantité de paille obtenue jouant, d'après eux, un rôle secondaire.

Voici les conclusions qu'ils tirent : 1° l'efficacité de l'action de l'acide phosphorique de la scorie Thomas, à haut titre en acide phosphorique soluble dans l'acide citrique, n'est pas plus forte qu'avec la scorie à bas titre. Des quantités égales d'acide phosphorique total de différentes scories exercent la même action. C'est la teneur en acide phosphorique total qui fait la valeur d'un engrais, et la vente, basée sur la teneur en acide phosphorique soluble dans le citrate ou dans l'acide citrique, est à rejeter. — 2° la poudre d'os dégélatinés exerce une action favorable, preuve nouvelle que les essais pratiques seuls sont à même de décider de la valeur d'un engrais ; 3° l'action du phosphate d'Alger a été très bonne et en tout point comparable à celle de la scorie Thomas ; — 4° l'action de l'acide phosphorique du superphosphate, action évaluée au moyen de l'augmentation de la récolte de grains était, par rapport à la scorie Thomas, de 100 : 70 en moyenne, dans le cas d'avoine, et à peu près de même, dans le cas d'orge. Le phosphate d'Alger et la poudre d'os exerçaient sensiblement la même action que la scorie Thomas.

Efficacité de l'acide phosphorique de la poudre d'os, par O. Kellner et O. Böttcher (*Deutsche land Presse,* vol. XXVII, n° 52).

Les essais faits par les auteurs avaient porté sur dix échantillons différents de poudre d'os finement moulue. Des essais parallèles ont été faits avec du superphosphate double et de la scorie Thomas. Tous les essais ont été faits en partie avec addition, en partie sans addition de chaux. Avec le superphosphate et la scorie Thomas, cette addition de chaux n'aurait pas une influence défavorable, mais avec la poudre d'os, la récolte a été fortement diminuée.

En représentant l'augmentation de la récolte, obtenue dans les récipients n'ayant pas reçu une addition de chaux, par 100, l'action de l'acide phosphorique de la poudre d'eau, en présence de chaux, est de 67. Il est probable que la présence de la chaux diminue l'action désagrégeante des substances humiques, de l'acide silicique soluble du sol, de l'acide nitrique se formant aux dépens de substances azotées et de l'acide carbonique provenant de la décomposition de matières organiques. Peut-être aussi la chaux arrête la vitalité des bactéries qui prennent part à la désagrégation de phosphates.

Dosage de l'azote — soit seul, soit en présence de nitrates dans le salpêtre, par O. Böttcher (*Chem. Cent.*, 1900).

Von Wissel a constaté que la méthode Möckern a donné des chiffres très satisfaisants dans une série d'essais. Lorsqu'il a employé des réactifs purs, il n'a pas obtenu les résultats variant jusqu'à 0,25 c. c. trouvés par von Wissel dans des essais à blanc et il soupçonne que ces différences proviennent soit d'un appareil défectueux, soit d'un travail inexact.

La poudre de zinc peut être débarrassée de l'ammoniaque en la traitant par l'eau, mais la soude caustique renferme quelquefois des nitrates ou des nitrites qu'on ne peut enlever que difficilement.

Dosage de l'azote dans le salpêtre, par L. von Wissel, J. F. Landw, 48, 291 (*Chem centr.*, 1900, 2, [22], 1161).

En réponse à Böttcher, l'auteur fait remarquer que son appareil a donné des résultats satisfaisants quand il s'en est servi pour des dosages d'essai sans réduire le métal ou pour la méthode Devarda. Il pense avoir suivi les indications données et dit que des résultats semblables ont été obtenus par d'autres chimistes. Il attribue les différences constatées dans les dosages d'essai, à la présence dans la poudre de zinc de composés d'azote, que le traitement par l'eau et l'acide sulfurique dilué ne réussissent pas à enlever complètement.

L'auteur maintient son opinion que la méthode Devarda est préférable à celle de Möckern.

TANNERIE

Sur le dosage des acides dans les jus de tannerie.

Par **M. J. Paessler**.

(*Deutsche Gerber-Zeitung*, vol. XLIII, 1900, n°s 45, 50-53, 55).

Dans un travail antérieur [1], fait en collaboration avec Spanjer, j'avais démontré que la méthode de Koch [2] donne de bons résultats, au point de vue du dosage des acides libres dans les jus de tannerie. En même temps, nous avons proposé de modifier légèrement cette méthode, que je vais rappeler ici en quelques mots. On s'assure tout d'abord, par un essai préliminaire, que la solution de gélatine a la concentration voulue, et on détermine la quantité de baryte nécessaire pour y déterminer la réaction alcaline, avec la phénolphtaléine comme indicateur. On additionne alors 20 centimètres cubes de jus filtré de 20 centimètres cubes de solution de gélatine, et on filtre sur un filtre à plis. On prélève sur la liqueur filtrée 20 centimètres cubes et on titre à l'eau de baryte, jusqu'à ce que l'apparition d'une teinte foncée intense marque le terme de l'opération. Un calcul fort simple permet d'évaluer la quantité d'acides libres que contient le jus examiné. Telle est, brièvement exposée, la méthode de Koch. Mais comme l'apparition de la teinte foncée n'a pas lieu subitement, dans bien des cas, et qu'elle se produit graduellement, le point de neutralisation est difficile à saisir, et nous avons proposé un essai à la touche, nous étant servi, dans ce but, du papier de tournesol très sensible, rouge faible ou violet, préparé par Dietrich à Helfenberg, près Dresde. Voici, du reste, cette modification de la méthode de Koch, modification qui rend superflue la séparation, par filtration, du précipité produit par la gélatine. On mélange bien 35 centimètres cubes de jus avec 25 centimètres cubes de solution de gélatine à 0,2 $^0/_0$. On y laisse couler de l'eau de baryte titrée ou de la potasse titrée, et, après chaque addition, on prélève à l'aide d'une baguette en verre, une gouttelette que l'on fait tomber sur le papier réactif sensible. Aussitôt que le point de neutralisation est atteint, le papier devient rouge, et, pour peu que ce point soit dépassé, il y a formation d'une tache bleue. Les résultats sont exprimés en acide acétique par 100 centimètres cubes de jus. La réussite de ce procédé dépend, en tout premier lieu, de la qualité du papier réactif, et comme je l'ai déjà dit, je donne la préférence au papier rouge virant faiblement au violet. Mais j'ai également obtenu de très bons résultats, en me servant de papier à l'azolithmine. Ce papier est très sensible, et, pour le préparer, j'ai suivi la formule de Halenke et Mosslinger [3], que je crois utile de rappeler ici. Dans une capsule en porcelaine plate, de 500 centimètres cubes de capacité, on dissout 0,2 gr. d'azolithmine finement pulvérisée dans 250 centimètres cubes d'eau bouillante et 1,15 cc. d'alcali normal. On trempe dans la liqueur bleu foncé des bandes de papier Schleicher et Schüll n° 595 et on les dessèche, en les suspendant dans un endroit obscur. On conserve le papier à l'abri de l'air et de la lumière.

En déposant la gouttelette prélevée, que l'on prendra aussi petite que possible, sur le papier réactif, il faut éviter avec soin d'entraîner, en même temps, le précipité formé par la gélatine. Lorsqu'on a affaire à des jus très riches en tanin et qu'il faut traiter par une quantité de solution de gélatine plus forte que la quantité indiquée plus haut, le précipité formé est tellement abondant qu'on ne réussit point à prélever une gouttelette pure. Dans ce cas, la détermination de l'acidité est assez difficile, et il est préférable de séparer la liqueur d'avec le précipité et d'opérer la titration sur une partie aliquote de liqueur.

On exprime toujours l'acidité des jus de tannerie en acide acétique. Selon Wladika [4], les jus ne renferment pas seulement de l'acide acétique, mais encore de l'acide lactique, en quantité assez forte, et des acides formique, propionique, butyrique, succinique et malique, mais la quantité de ces derniers est excessivement faible. Pour séparer l'acide acétique de l'acide lactique, Simand [5] indique un procédé basé sur les faits suivants : en distillant, à différentes reprises, la liqueur acide, l'acide acétique se retrouve dans le distillat, tandis que l'acide lactique reste dans la liqueur primitive. Voici, du reste, la manière dont il faut opérer. On distille 100 centimètres cubes de jus, et lorsqu'il n'en reste plus, dans le flacon distillatoire, que 30 centimètres cubes on laisse refroidir, et on complète à 100 centimètres cubes au moyen d'eau distillée. On distille de nouveau, et on répète les mêmes opérations, jusqu'à obtenir environ 300 centimètres cubes de distillat. On complète à 300 centimètres cubes, mélange bien intimement et détermine l'acidité dans une portion aliquote. Pour doser les acides non volatils on détermine d'abord l'acidité totale, on dose ensuite les différents acides volatils, que l'on exprime en acide acétique et on évalue, par différence, les acides non volatils en acide lactique.

Avant d'adopter définitivement la méthode de séparation de Simand, j'ai voulu m'assurer de son exactitude, et, dans ce but, j'ai fait un certain nombre d'essais, soit en me servant de solutions aqueuses des deux acides, soit en employant des jus doux auxquels j'avais ajouté des quantités connues d'acides.

(1) *Deut Gerber-Ztg.*, 1899, 42, n°s 76 et 77.
(2) *Dingl. Polyt. Journ.*, 1887, 264, p. 395, et 1887, 267, p. 459.
(3) *Pharm. Ztg.*, 1893, p. 586.
(4) *Gerber*, 1880, p. 15, 28 et 61.
(5) *Dingl. Polyt. Journ.*, 1885, 256, p. 38 et 84; *Gerber*, 1885, p. 98.

Ces solutions ont été traitées de différentes manières :

1° La solution a été évaporée en vase ouvert, le résidu a été dissous dans une petite quantité d'eau, et cette dernière a été de nouveau évaporée. La même opération a été répétée encore une fois. L'acidité a été déterminée dans le résidu ;

2° Les évaporations n'ont pas été opérées en vase ouvert, mais sous pression réduite. La température d'ébullition était située entre 60 et 70°. L'acidité a été déterminée dans le résidu ;

3° 100 centimètres cubes de solution ont été distillés selon le procédé de Simand ;

4° 100 centimètres cubes de solution ont été distillés dans un courant de vapeur d'eau.

Les résultats que j'ai obtenus montrent, ce qui d'ailleurs était à prévoir, que l'acide acétique est volatil dans tous les cas. En ce qui concerne l'acide lactique, j'ai été à même de faire les observations suivantes. En évaporant, à plusieurs reprises, une solution très faible d'acide lactique, et cela soit à la pression ordinaire, soit dans le vide partiel, la totalité de l'acide lactique se volatilise.

Si les solutions d'acide lactique sont plus fortes, la majeure partie de l'acide lactique se volatilise. Mais en distillant les solutions d'acide lactique dans un courant de vapeur d'eau ou bien en remplaçant l'eau évaporée, la majeure partie de l'acide lactique demeure dans le résidu.

Voici quelques-uns des résultats obtenus.

100 centimètres cubes de solution renferment	Traitement 1	Traitement 2	Traitement 3	Traitement 4
0,093 gramme d'acide acétique	Résidu : 0 Donc volatilisation complète	Résidu : 0 Donc volatilisation complète	Distillat : 0,093 gr. Résidu : 0	Distillat : 0,093 gr. Résidu : 0
0,942 gramme d'acide acétique	Id.	Id.	Distillat : 0.942 gr. Résidu : 0	Distillat : 0,942 gr. Résidu : 0
0,102 gramme d'acide lactique	Id	Id.	Distillat : 0,002 gr. Résidu : 0,100 gr.	Distillat : 0,001 gr. Résidu : 0,102 gr.
0,873 gramme d'acide lactique	Résidu : 0,101 gr. 88,5 % se sont volatilisés	Résidu : 0,100 gr. 88,6 % se sont volatilisés	Distillat : 0,073 gr. 8,3 % se sont volatilisés	Distillat : 0,011 gr. 1,3 % se sont volatilisés

Des essais analogues ont été faits avec des liqueurs contenant, à côté de quantités connues d'acides, des matières tannantes et non tannantes. Les résultats obtenus ont montré que, dans ce cas également, l'acide acétique est volatil.

Mais l'acide lactique se comporte d'une manière quelque peu différente que précédemment. En évaporant la solution en vase ouvert, l'acide lactique se volatilise d'autant moins que la quantité de matières tannantes en présence est plus forte. Lorsqu'on fait l'opération sous pression réduite, la quantité d'acide lactique volatilisé est très faible. S'il s'agit donc d'expulser d'un jus tannique la plus grande quantité possible d'acide lactique (dosage des matières tannantes), il faut avoir recours à l'évaporation en vase ouvert.

L'opération faite d'après 4 a montré qu'une quantité non négligeable d'acide lactique passe dans le distillat. Mais comme l'opération a été faite, sans emploi d'un dôme distillatoire, j'avais supposé que cette quantité d'acide était mécaniquement entraînée par la vapeur d'eau, et, pour voir si ma supposition était juste, j'ai répété les expériences, en surmontant, cette fois-ci, le flacon distillatoire d'un dôme Kjeldahl. Ma manière de voir a été pleinement confirmée, et je n'hésite pas à recommander la distillation dans un courant de vapeur d'eau et à l'aide d'un dôme distillatoire, pour séparer l'acide acétique de l'acide lactique. Voici donc, en résumé, la marche à suivre, lorsqu'il s'agit de doser séparément, dans un jus de tanin, l'acide acétique et l'acide lactique : on soumet à la distillation, dans un courant de vapeur d'eau, 100 centimètres cubes de jus, et on règle l'opération de manière à recueillir 300 centimètres cubes de distillat, dans l'espace de 45-60 minutes. Dans une partie aliquote de ce distillat, on détermine l'acide acétique, au moyen d'eau de baryte titrée ou de potasse titrée. Le résidu est dilué à 100 centimètres cubes, et, après avoir bien mélangé, on en prélève une partie aliquote, dans laquelle on dose acidimétriquement l'acide lactique La somme acide lactique et acide acétique représente l'acidité totale du jus examiné.

Sur la détermination de la valeur des extraits tanniques

Par M. le Dr Eberle

(*Zeitschrift fur angewandte Chemie*, vol. XIII, p. 1196)

La détermination de la valeur des extraits tanniques, dont l'emploi devient de plus en plus important, a fait, dans ces dernières années, l'objet d'un grand nombre de publications. La méthode pondérale, presqu'universellement adoptée, a été fréquemment soumise à un examen approfondi, et les questions qu'elles a soulevées semblent être résolues, à la suite des améliorations et des perfectionnements qu'elle a subies, grâce aux conférences de Londres, de Freiberg, de Copenhague et de Paris réunies par l'Association internationale des chimistes de tannerie. Cette opinion est très répandue, et on en

trouve une preuve dans un article de Maschke et Wallenstein (1), directeurs de la station d'essais de l'Association des tanneurs allemands. En présence de la difficulté que rencontrent même les fabricants les plus expérimentés de préparer un extrait toujours identique à lui-même, Maschke et Wallenstein conseillent aux tanneurs et aux fabricants de cuirs d'acheter les extraits tanniques qui leur sont nécessaires, en payant un prix convenu par kilogramme de matières tannantes. Et à l'appui de leur manière de voir, ces auteurs citent l'exemple suivant. Un tanneur achète, au prix de 23 marcs, un extrait tannique présentant une teneur garantie de 35 % de matières tannantes. Mais une partie de la fourniture ne renferme que 32 % de matières tannantes, ce qui, calculé sur les matières tannantes totales, donne une moins value de près de 9 %. L'extrait tannique revient donc à l'acheteur à près de 9 % trop cher ; il devrait payer, en d'autres termes, 21 marcs environ, au lieu de 23 marcs, et cette différence atteint, pour un double wagon, la somme de 200 marcs environ.

En faisant donc faire une analyse consciencieuse de son extrait, l'acheteur réalise une économie de 200 marcs.

Certes, il n'y aurait rien à reprocher à ce mode d'achat, calqué sur les transactions des matières fertilisantes, s'il était réellement possible de déterminer la richesse d'une matière tannante brute ou d'un extrait tannique d'une manière aussi exacte ou presqu'aussi exacte que la teneur en acide phosphorique, en azote, etc. d'un engrais, s'il était possible, d'autre part, de comparer, au point de vue de la teneur en matières tannantes, un extrait donné avec un autre extrait produit à l'aide des mêmes matières premières.

Mais la détermination de la valeur des extraits tanniques n'est nullement une question résolue, comme on serait tenté de le croire, d'après ce qui vient d'être dit, et cela malgré les nombreux travaux des autorités en la matière : Schröder, Eitner, Procter, Simand, Kathreiner, Pässler, etc. Cette détermination doit encore être perfectionnée, comme le prouvent les analyses de deux laboratoires de tannerie fort réputés, analyses qui avaient porté sur quatre extraits tanniques, dont on avait fait l'échantillonnage avec toutes les précautions voulues et qui avaient été envoyés en même temps aux deux laboratoires.

J'indique tout d'abord la teneur en matières tannantes constatée.

	A	B	Différence pour B	
			Mat. tannantes	Valeur
Extrait de quebracho 25° liquide non décoloré	37,1 %	42,9 %	+ 5,8 %	+ 15,06
Extrait de myrabolans 30° liquide	31,1 »	29,6 »	— 1,5 »	— 4,09
Extrait de quebracho sec n° 1	49,6 »	46,2 »	— 3,4 »	— 7,08
Extrait de quebracho sec n° 2	44,9 »	38,6 »	— 6,3 »	— 16,02

Qu'il me soit permis de décrire brièvement le principe de la méthode pondérale, et, en même temps, la détermination des autres substances qui entrent dans la constitution des extraits tanniques.

On fait trois déterminations. Tout d'abord, on prélève environ 10 grammes d'extrait, pour le dosage de l'eau. La dessiccation se fait, d'après Pässler (2), dans une étuve chauffée à 100-105°, et cela jusqu'à constance de poids. Une autre portion d'extrait (la prise d'essai est de 9-10 grammes, pour les extraits solides, et de 14-21 grammes, suivant la concentration, pour les extraits liquides ou pâteux) est dissoute dans l'eau chaude, la solution est portée à 1 litre, refroidie à la température ambiante et jetée sur un filtre à plis sec, destiné à retenir les matières insolubles. On détermine alors, dans une portion aliquote de liqueur tannique claire, le résidu avant et après l'absorption des matières tannantes par la poudre de peau, et c'est par différence qu'on obtient la teneur en matières tannantes.

L'absorption des matières tannantes a lieu, comme on sait, à l'aide de la cloche de Procter ou de l'appareil de Schreiner, intruments que l'on remplit de poudre de peau à travers laquelle on fait passer la liqueur tannique.

La teneur en matières insolubles est déterminée indirectement, c'est-à-dire en défalquant les teneurs (en unités pour cent) en matières tannantes, matières non tannantes et eau.

Si on constate donc, dans un extrait,

	14,50 %	d'eau
	34,87 »	de matières tannantes
	12,07 »	de matières non tannantes
on trouve	38,56 »	de matières insolubles.

Mais revenons à notre analyse et examinons les autres résultats obtenus dans les deux laboratoires A et B (voir page suivante).

Ces chiffres montrent clairement que le conseil donné aux tanneurs par Maschke est quelque peu téméraire et qu'il n'est pas bien prudent de citer des exemples numériques pareils à celui dont il a été question plus haut.

Il en résultera donc que le tanneur se verra forcé d'acheter les extraits tanniques sur analyse chimique, mais ce mode est à condamner, ne fut-ce que parce que la teneur en matières tannantes n'est pas seule à faire la valeur d'un extrait ; d'autres facteurs, auxquels l'analyste ne prête que peu d'attention, interviennent, comme, par exemple, la solubilité, le degré de décoloration, la teneur en matières non tannantes.

(1) *Schuh und Leder*, année 42, fascicule 48, 1899.
(2) Dr J. Paessler. — *Die Untersuchungsmethoden der pflanzlichen Gerbmaterialien.* Freiberg 1899.

Je crois donc avoir prouvé que la méthode pondérale est loin d'être parfaite, mais je n'ai eu nullement l'intention de dire qu'elle doit être rejetée. Bien au contraire, il faut l'améliorer, pour la rendre aussi exacte que possible.

	A %	B %	Différence pour B %
Eau			
Extrait de quebracho 25°	55,6	51,7	— 3,9
Extrait de myrabolans 30°	49,9	51,2	+ 1,3
Extrait de quebracho sec n° 1	19,0	15,0	— 4,0
Extrait de quebracho sec n° 2	14,0	13,0	— 1,0
Matières non tannantes solubles			
Extrait de quebracho 25°	3,8	3,1	— 0,7
Extrait de myrabolans 30°	10,6	12,4	+ 1,8
Extrait de quebracho sec n° 1	18,4	18,8	+ 0,4
Extrait de quebracho sec n° 2	29,1	28,4	— 0,7
Matières insolubles			
Extrait de quebracho 25°	3,5	2,3	— 1,2
Extrait de myrabolans 30°	8,4	6,8	— 1,6
Extrait de quebracho sec n° 1	13,0	20,0	+ 7,0
Extrait de quebracho sec n° 2	12,0	20,0	+ 8,0

Personne ne peut nier qu'il est excessivement difficile de déterminer la valeur de substances organiques, telles que les tanins, dont nous ne connaissons la nature chimique que fort imparfaitement. Et, dans la méthode pondérale, nous avons recours à la peau, substance dont la composition variable nous est aussi très peu connue. Il serait donc hautement désirable que la pratique et la science continuent à étudier la nature des tanins et les phénomènes qui se manifestent dans l'action des tanins sur la peau, et il n'est pas douteux que, dans ces conditions, on obtiendra de bons résultats dont pourra profiter l'industrie des cuirs. C'est alors seulement que le dosage des tanins aura une importance réelle pour cette industrie.

Nouveau procédé de dosage des matières tannantes

Par MM. **L. Specht** et **F. Lorenz**

(*Chemiker Zeitung*, vol. 25, p. 5)

En étudiant de plus près la méthode décrite récemment par nous (1), nous avons cru nécessaire d'y apporter certaines améliorations qui la rendent plus simple et plus exacte. L'addition de substances réductrices, telles que les sulfites de potassium et de sodium, etc., neutralise l'action oxydante de l'oxygène de l'eau, sans exercer une action défavorable sur les résultats du dosage. Nous avons reconnu, d'autre part, que, pour obtenir des résultats exacts, il convient d'employer les réactifs dans les proportions suivantes : 0,4500 gr. de tanin, 0.5400 gr. d'émétique et 0,9000 gr. de safranine T extra ; précipité dans 1 500 centimètres cubes d'eau, auxquels on ajoute 35 centimètres cubes de solution de bisulfite de sodium (à 38° Bé) diluée au dixième et 33 centimètres cubes de solution de bicarbonate de sodium à 10 %. Un grand nombre d'analyses faites d'après notre méthode nous ont montré que les résultats obtenus sont généralement un peu trop forts, ce qui est dû à deux facteurs : la quantité de liquide, dans lequel on opère la précipitation, exerce une action sur les résultats, en ce sens que le pouvoir dissolvant paralyse, en quelque sorte, la formation de la laque colorée. Les résultats obtenus sont d'autant plus faibles que la quantité d'eau est plus grande. Les quantités de matières tannantes précipitées sont en raison inverse des racines douzièmes des quantités d'eau dans lesquelles a eu lieu la précipitation. Le deuxième facteur défavorable est dû aux proportions de tanin en présence de matières précipitantes (émétique et safranine) employées. Toutes choses égales, les résultats obtenus sont d'autant plus forts que l'excès de matières précipitantes est plus grand. Au commencement, avant qu'on n'ait acquis une certaine habitude, notre méthode indique presque toujours une teneur en matières tannantes trop faible, et ceci est dû à une titration mal conduite, à une consommation trop forte d'hyposulfite d'ammonium.

Nous devons faire remarquer encore que nos essais ont été faits au point de vue de l'industrie de la teinture et de l'impression, et qu'ils n'ont porté que sur les tanins du commerce, tels qu'ils sont employés par cette industrie. Le temps et l'occasion nous ont malheureusement fait défaut, et nous n'avons pu étendre nos recherches aux matières tannantes brutes et aux extraits tanniques, mais nous croyons qu'un petit nombre d'essais prouvera que notre procédé peut s'appliquer également à ce cas particulier.

(1) *Moniteur scientifique*, janvier 1901, p. 40.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 12 août. — Un critère pour reconnaître les points singuliers de la branche uniforme d'une fonction monogène. Note de M. Mittag Leffler.

— Sur la déformation infiniment petite d'un ellipsoïde élastique soumis à des efforts donnés sur la frontière Note de MM Eugène et François Cosserat.

— Vérification de la relation qui existe entre l'angle caractéristique de la déformation des métaux et le coefficient de restitution de leur élasticité. Note de M. Gravaris.

— Sur la couleur des ions. Note de M. G. Vaillant.

La théorie des ions appliquée à la coloration de solutions, entraîne les conséquences évidentes suivantes :

1° Dans des solutions complètement dissociées, ne contenant qu'un ion coloré, la coloration est indépendante de la nature de l'autre ion ;

2° Si, au contraire, l'ionisation est incomplète, la coloration varie avec la concentration et la nature de l'ion non coloré ;

3° La coloration d'une solution de concentration quelconque doit, dans le cas le plus ordinaire, se relier à son degré de dissociation par une formule à deux modules, et deux seulement, caractérisant, l'un la molécule complète, l'autre la molécule dissociée. Ces trois propositions ont été vérifiées. Si les valeurs formées par l'expérience ne sont pas d'une exacte concordance elles acquièrent une certaine valeur de conclusion par la constance de leur sens dans plusieurs séries de déterminations

— Sur la valeur des poids moléculaires à la température d'ébullition. Note de M. de Forcrand.

L'auteur a énoncé il y a quelques mois (C. R. t. CXXXII, p. 879) la loi générale suivante : « Dans tous les phénomènes physiques et chimiques, la chaleur de solidification d'une molécule d'un gaz quelconque est proportionnelle à sa température (absolue) d'ébullition sous la pression atmosphérique ». Ce que l'on peut exprimer ainsi :

$$\frac{L + S}{T} = \frac{L + S + q}{T} = K = 30.$$

Avec une erreur de 1/15 en plus ou en moins. Les termes L et S expriment en petites calories les chaleurs spécifiques de liquéfaction et de solidification d'une molécule d'un gaz simple ou composé, en adoptant pour ce gaz le poids moléculaire généralement admis. Mais en réalité l'expérience donne seulement ces chaleurs de liquéfaction et de solidification pour l'unité de poids. Soient l et s les quantités rapportées à 1 gramme de matière. On aura :

$$\frac{(l + s)M}{T} = 30.$$

M étant le poids moléculaire supposé inconnu. De là le moyen de calculer, lorsqu'il est incertain, le poids moléculaire à la température T.

Pour le brome on trouve $M > = \frac{332 \times 30}{60} = 166$ soit Br 2,07. Pour l'acide acétique ($C^2H^4O^2$) 1,61, ce qui est bien la condensation admise d'après la densité de vapeur. Le mercure donnerait Hg 1,1 et ne serait pas au point d'ébullition normal formé uniquement par des molécules monoatomiques.

Le soufre donne M = 2661, soit 58,31, l'acide azotique M = 86,44 soit (AzO^3H) 1,37. Toutes ces molécules sont donc condensées au point d'ébullition ; cependant pour l'anhydride azotique le poids de la molécule ne serait que les trois quarts du poids normal 108.

— Action du chlorure de benzyle sur le trioxyméthylène en présence du chlorure de zinc. Note de M. Descudé.

Par l'action du chlorure de benzoyle sur le trioxyméthylène en présence du chlorure de zinc, on obtient le dibenzoate de méthylène. Ce corps est remarquable par la facilité avec laquelle il cristallise dans le système du prisme clinorhombique. Il est facilement soluble dans les liquides organiques. Il fond à 99° et bout à 250°. Sa densité est égale à 1,275 à + 22°.

— Méthode électrosonore pour combattre la grêle. Note de M. Stanoiewitch.

L'auteur propose, vu l'incertitude des résultats obtenus avec les canons à grêle, de remplacer ces derniers par une sonnerie électrique que l'on enverrait dans les nuages porte-grêle au moyen soit de cerfs-volants, soit de petits ballons captifs.

— M. T. Vial, M. A. Girard, M. Ch. Sibillot, adressent diverses communications relatives à l'aviation *et aux aérostats.*

Séance du 19 août. — M. le Président s'exprime comme il suit :

« J'ai la douloureuse mission de vous annoncer la mort de deux membres de l'Académie des sciences, l'amiral de Jonquières, décédé le 12 août, à Monans-Sartoux, près Grasse, et le baron de Nordenskiöld, décédé le 12 août 1901, dans sa propriété de Dalbyoe, province de Sudermanie (Suède).

« L'amiral faisait partie de notre Compagnie depuis 1863 ; il avait remplacé Bréguet comme membre libre : suivant la voie tracée par Chasles, ses travaux de géométrie avaient depuis longtemps fait connaître son nom au monde savant. La haute situation qu'il occupait dans la marine, les services qu'il y avait rendus le désignèrent aux suffrages de nos confrères, et, une fois élu, chacun put se rendre compte que l'Académie se complétait d'un érudit distingué qui bientôt ne compta parmi nous que des amis.

« Messieurs, le nom de Nordenskiöld est connu de tous les géographes comme synonyme de grandes conceptions scientifiques et de ténacité dans l'exécution du programme qu'il s'était tracé. Il a montré dans plusieurs voyages que l'homme animé d'une foi scientifique pouvait affronter des périls, supporter des épreuves qu'*a priori* on pouvait juger insurmontables. Au Spitzberg, en Nouvelle-Zemble, il eut à lutter contre des difficultés de tout ordre qu'il surmonta victorieusement, et enfin, avec la Vega, il fit le tour de l'Asie Russe, tentative essayée infructueusement pendant deux siècles. Il a été créé baron par le roi de Suède et Commandeur de la Légion d'Honneur en France. Notre Académie le nomma associé étranger en 1893. Nordenskiöld est mort relativement jeune et en pleine gloire.

— Des rapports du psoriasis avec la neurasthénie. Traitement par les injections d'orchitine. Mémoire de M. F. Bouffé.

Conclusions : 1° Le psoriasis est une trophonévrose ayant son siège dans les centres nerveux et notamment dans le grand sympathique;

2° Le psoriasis présente une grande analogie d'origine avec la neurasthénie, qui est surtout une conséquence des troubles du système nerveux cérébro-spinal;

3° Dans le psoriasis, de même que dans la neurasthénie, il existe constamment une diminution de l'activité nerveuse, caractérisée par une chute de la ligne urographique de l'acide phosphorique, laquelle peut descendre à 15,14 et même 12 %. Le psoriasis est une maladie éosinophilique ;

4° Le traitement de choix, qui découle de l'observation de la neurasthénie et du psoriasis, doit consister dans l'envigoration sans stimulation du système nerveux par les injections d'orchitine, dont l'action élective s'exerce tant sur le système nerveux cérébro-spinal que sur le grand sympathique ;

5° La dose d'orchitine par injection est en moyenne de 10 centimètres cubes à 12 centimètres cubes, 3 fois par semaine. Elle doit, dans certains cas, être plus élevée ;

6° La durée du traitement varie entre trois et cinq à six mois, selon les cas, leur ancienneté, l'état moral du malade, ses tares héréditaires.

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance, une brochure de M. Stéphanidès, imprimée en langue grecque et relative aux eaux potables chez les anciens.

— Sur un problème de d'Alembert. Note de M. Siacci.

— Sur les principes généraux des mécanismes. Note de M. G. Kœnigs.

— Sur la valeur absolue du potentiel dans les réseaux isolés de conducteurs présentant de la capacité, par M. Ch. Eug. Guye.

— Recherches sur le mécanisme de l'éthérification chez les plantes. Note de MM. E. Charabot et A. Hébert.

La conclusion de cette note est que l'éthérification dans les plantes se produit par l'action directe des acides sur les *alcools* ; elle se trouve favorisée par un agent particulier, jouant le rôle de déshydratant et qui n'est autre qu'une diastase dont l'action déshydratante s'exerce en milieu chlorophyllien. Cette conclusion nous paraît un peu hasardée, comment expliquer la présence d'éthers dans les essences produites par les racines, les bois, les fruits qui n'ont pas de chlorophylle ?

— Dépôts littoraux et mouvements du sol pendant les temps secondaires, dans le bas Quercy et le Rouergue occidental. Note de M. Armand Thévenin.

— Sur les origines de la source de la Loue. Extrait d'une lettre de M. André Berthelot.

Pendant l'incendie qui a éclaté dimanche 11 août, à midi et demi, dans l'usine d'absinthe Pernod, des bacs crevés ont laissé écouler des quantités énormes d'absinthe dans le Doubs. Or, quarante-huit heures après la source de la Loue répandait une odeur très accentuée et caractéristique d'absinthe. Ce phénomène prouve d'une manière irrécusable que la Loue est un bras souterrain du Doubs.

M. Berthelot présente quelques observations au sujet de la communication précédente. Il a examiné au point de vue chimique un échantillon d'eau contaminée. Il n'a trouvé que des quantités infinitésimales d'alcool, mais il a pu isoler des huiles volatiles à odeur anisée et d'absinthe. Ce qui confirme, en somme, les conclusions tirées de l'examen physique et organoleptique de l'eau.

— Influence des couleurs sur la production des sexes. Note de M. C. Flammarion.

Les couleurs foncées paraissent agir notablement sur la proportion des sexes ainsi que l'obscurité, en donnant aux mâles une prédominance marquée. En outre, une nourriture restreinte dans les mêmes conditions d'éclairage donne aussi la prédominance au sexe mâle.

Séance du 26 août. — Dépêche de M. Janssen confirmant l'existence d'un nouveau point radiant, d'après les observations des Perséides faites à l'Observatoire du Mont-Blanc.

— Sur l'application du principe de l'énergie aux phénomènes électrodynamiques et électromagnétiques. Note de M. E. Sarrau.

Le principe de l'énergie s'énonce comme il suit : l'énergie Q fournie directement à un système matériel, sous forme de chaleur ou d'électricité, par les corps extérieurs, est égale à la variation de son énergie intense U, plus la variation de sa force vive sensible θ, moins le travail T_e des forces extérieures, ce qui s'exprime par l'équation :

$$Q = \Delta U + \Delta\theta - T_e,$$

Suivant la mécanique rationnelle, l'énergie interne U se compose de deux parties : l'une cinétique, correspondant à la force vive des mouvements internes (thermiques ou électriques), l'autre potentielle, correspondant au travail des forces intérieures que l'on suppose former un système conservatif. Les mêmes notions montrent de plus, et il importe de le bien observer, que la variation de la partie potentielle est égale au travail des forces intérieures *pris avec le signe contraire*, l'énergie étant un potentiel et non *une fonction de forces*. L'équation précédente se met souvent sous une autre forme. Désignant par Ti le travail de forces intérieures qui, composées avec les forces extérieures, produisent la force vive sensible, on a $\Delta\theta = T_i + T_e$ et de l'équation précédente résulte cette nouvelle relation :

$$Q = \Delta U + T_i \quad \text{ou} \quad dQ = dU + dT_i,$$

pour une modification infiniment petite. Or, il résulte de la discussion de cette équation appliquée aux lois électrodynamiques et électromagnétiques, que les lois des actions mutuelles considérées comme des forces effectives et les lois de l'induction ne s'accordent pas avec le principe de l'énergie. Cet accord peut se faire en considérant d'après Maxwell, comme purement cinétique l'énergie d'un système de courants et d'aimants. Les actions mutuelles sont alors des forces non effectives, mais apparentes, dont le travail élémentaire est, en grandeur et signe, la variation partielle de l'énergie ; quant aux lois de l'induction, elles s'obtiennent très simplement par une application remarquable des équations de Lagrange.

— Remarques critiques à propos de la détermination du sexe chez les Lépidoptères. Note de M. Alfred Giard.

Les expériences de M. Flammarion, relatives au problème de la détermination des sexes et faites en ajoutant l'influence des verres colorés à celle de la nature restreinte, n'ont pas une grande portée et doivent être examinées avec beaucoup de soin. Il faut, dans les recherches de ce genre, tenir compte de la mortalité inégale dans les deux sexes, dans les stades précoces, se méfier de la sélection inconsciente, etc.

— Sur le mode de fonctionnement des freins dans les automobiles. Note de M. A. Petot.

— Sur la constitution de la lumière blanche. Note de M. Corbino.

On peut conclure d'après cette note que deux radiations se trouvant en deux points différents du spectre continu, produit par la lumière blanche, sont complètement indépendantes, et qu'on ne peut, en conséquence, les considérer comme deux composantes sinusoïdales d'une seule vibration complexe.

— Sur une maladie bactérienne de la pomme de terre. Note de M. G. Delacroix.

On signale depuis plus d'un mois une maladie bactérienne de la pomme de terre, qui sévit en France dans l'ouest et le centre, surtout en Loiret, Loir-et-Cher, Indre-et-Loire, Maine-et-Loire, Finistère, Loire-Inférieure, Vendée, Vienne, Deux-Sèvres, Charente, Dordogne, Aveyron, Haute-Saône. Au début de la maladie, on voit la feuille jaunir, se dessécher peu à peu, en même temps que les tiges s'amincissent progressivement et meurent à partir de la base. La maladie procède aussi de bas en haut, débutant à la base de la tige et dans sa portion souterraine.

— L'envahissement des cours d'eau du département de l'Hérault, par le Jussiœa grandiflora (Michaux) et la fructification de cette espèce en France. Note de M. P. Carles.

Séance du 2 septembre. — Sur l'application des équations de Lagrange aux phénomènes électrodynamiques et électromagnétiques. Note de M. E. Sarrau.

La conclusion de cette note est que, en appliquant les équations de Lagrange aux phénomènes électrodynamiques et électromagnétiques, on arrive à des résultats qui s'accordent avec le principe de l'énergie ; mais pour que cet accord existe, il faut admettre que l'énergie interne d'un système de courants et d'aimants est purement *cinétique*, sans *partie potentielle* et d'attribuer par suite le caractère de *forces d'inertie* aux actions mutuelles du système.

— Sur la transformation quadratique des fonctions abéliennes. Note de M. Georges Humbert.

M. Védie adresse, de Pau, une note « sur les maxima et minima magnétiques et calorifiques des rayons solaires ».

M. Delaurier adresse une note intitulée « Résolution du problème de la navigation aérienne ».

— Observations de la comète d'Encke, faites à l'Observatoire d'Alger (équatorial coudé de 0,318 m. d'ouverture). Note de MM. Rambaud et Sy.

— Sur la déformation continue des surfaces. Note de M. Tzitzeica.

— Esquisse d'une théorie générale des mécanismes. Note de M. G. Rœnigs.

— Sur l'équilibre des corps élastiques. Note de M. R. Liouville.

— Evaluation de la résistance à la traction de l'acier, déduite de la résistance au cisaillement. Note de M. Ch. Frémont.

Si, après avoir choisi une collection d'échantillons d'aciers industriels donnant la gamme des résistances, allant des plus doux aux plus durs, par exemple, de 33 kilogrammes à 95 kilogrammes de résistance à la traction, on trace un graphique en portant en abscisses les résistances à la traction et en ordonnées les résistances mesurées dans les cisaillements correspondants, on obtient, pour le lien géométrique des efforts du cisaillement, une ligne droite, et l'on constate que les écarts, soit au-dessus, soit au-dessous de cette droite, sont plutôt moindres que les écarts constatés entre les essais de traction effectués sur une même barre de métal.

— Sur les premiers stades du développement de quelques Polycystidées. Note de MM. Léger et Duboscq.

Sur trois grands groupes de Polycystidées : *Actinocéphalides*, *Dactylophorides*, *Clepsidrinides*, l'évolution typique ne montre à aucun moment, chez ces grégarines, de stade intracellulaire. En ce point, elles diffèrent notablement des monocystidées intestinales, dont les stades jeunes, ainsi que l'ont montré Caullery et Mesnil pour divers *Selenidium* et Siedlecki pour *Monocystis ascidiæ* se passent à l'intérieur des cellules épithéliales.

— De la scissiparité chez les hydroïdes. Note de M. Armand Billard.

— Sur l'apparition du Rot blanc (charrinia diplodiella), en Algérie. Note de M. Catta et Maige.

Le Rot blanc n'avait pas encore été signalé en Algérie : cette année il a causé de sérieux dommages dans un vignoble des environs d'Alger. Les sels de cuivre sont venus facilement à bout du mal.

— Sur un cas de déterminisme sexuel, produit par la greffe mixte. Note de M. A. Jurie.

— M. Tival adresse une note intitulée : « Application des ondes électriques à la transmission des variations lumineuses. »

— M. Molinié adresse une note relative à la « surproduction du maïs ».

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-CINQUIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XV[e] — II[e] PARTIE

Livraison 719 — **NOVEMBRE** — **Année 1901**

LES PRODUITS CHIMIQUES A L'EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1900 (1)

Par **MM. P. Gloess** et **R. Bernard**

(Suite)

Exposition Nationale

XIV. — Couleurs minérales.

La maison *F. Boudot* (12, rue du Plat, Lyon) exposait des sulfates de baryte. Cette maison a été fondée par le D[r] J. A. Buisson, lauréat de l'Ecole de Pharmacie de Paris et professeur de chimie à Lyon, qui eut l'idée, en 1849, d'utiliser industriellement les qualités d'imperméabilité et d'inaltérabilité que possède à un si haut degré le sulfate de baryte. A cette époque, les gisements de sulfate de baryte naturel étaient fort peu connus et les procédés pratiques de purification de ce produit totalement inconnus.

Au cours de ses excursions géologiques J. A. Buisson découvrit aux environs de Lyon d'importants gisements de barytine et, à la suite de longues et minutieuses recherches exécutées dans son laboratoire de pharmacie et son usine de Vernaison, il arriva à en retirer du sulfate de baryte absolument pur et à en trouver des applications dans le coupage des couleurs et la charge des papiers. Plus tard il prépara également le sulfate de baryte atomique ou blanc fixe obtenu par voie de double décomposition. Tant de labeur l'épuisèrent et J. A. Buisson mourut à 62 ans, l'année même du transfert de son usine à l'Arbresle. Après sa mort, son fils, M. René Buisson lui succéda et dirigea l'entreprise jusqu'en 1897. Depuis cette époque elle est dirigée par M. Ferdinand Boudot. Les produits de la maison Boudot sont livrés au commerce sous la marque « le Lion de Belfort ». Ils ont acquis par leur blancheur, leur pureté, leur impalpabilité et leur absolue régularité une très grande réputation. Ils sont fabriqués depuis 28 ans par les mêmes principaux ouvriers au nombre de trente, ayant à leur tête le même contremaître, M. Jean Papon. La production en est de 2 500 000 à 3 000 000 kilogrammes par an. M. F. Boudot a été hors concours à l'Exposition de Lyon de 1894 et a obtenu une médaille de bronze à celle de Paris 1900.

La maison *J. Bruzon et Cie* (Tours) exposait du minium de la mine orange, de la litharge, de la céruse, du blanc de zinc et du minium cristal spécial pour la cristallerie, la verrerie et l'optique. Cette maison a été fondée par M. A. Pallu de Tours qui, en 1831, construisit à Portillon près Tours une fabrique de céruse et de minium qu'il exploita en société avec son père sous la raison sociale Pallu jeune et fils. Elle est la seule en France qui emploie le procédé Thénard appliqué à Clichy, par Roard, procédé presque inoffensif (Riche Leçons de chimie, t. II, p. 239). En 1839, M. Pallu ayant été appelé à la direction des mines de Pongibaud fit de son établissement une société en commandite dont M. J. Delaunay, son collaborateur, devint le gérant, sous la dénomination J. Delaunay et Cie. En 1849, M. J. Bruzon lui fut adjoint pour prendre la direction administrative de la société et après en avoir partagé la gérance pendant plusieurs

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, janvier 1901, p. 5 ; février 1901, p. 65 ; mai 1901, p. 289 ; juin 1901, p. 353 ; septembre 1901, p. 544.

années il en demeura seul gérant en 1852. Par son initiative une usine de blanc de zinc fut annexée en 1858 à celle de céruse et de minium. Depuis lors et sous la désignation générique de « Société des Usines de Portillon » ce vaste établissement a vu s'accroître graduellement son importance et en 1861, par suite de la prospérité constante et ascendante de ses affaires, M. J. Bruzon s'est décidé à installer une nouvelle machine à vapeur de la force de 40 chevaux à côté de l'ancienne qui n'était que de 20 chevaux, et à agrandir ses ateliers. Il fabriquait à cette époque 1 200 000 kilogrammes de minium, 69 300 kilogrammes de céruses, 55 000 kilogrammes de mine orange, 35 000 kilogrammes de massicot et 302 000 kilogrammes de blanc de zinc. Actuellement ces chiffres de production ont encore notablement augmentés.

MM. J. Bruzon et Cie, ont toujours eu à cœur le bien-être matériel de leurs ouvriers. Ils ont institué en leur faveur des subventions — en cas de service militaire — à l'occasion du mariage et en cas de décès — une caisse de retraite, une caisse de secours, un service d'hygiène, une salle d'hydrothérapie, une caisse de prêts et une coopérative de consommation.

M. J. Bruzon mort en 1882 avait obtenu une médaille d'or et la croix de la Légion d'honneur à l'occasion de l'Exposition de 1878, la Société J. Bruzon et Cie a eu une médaille d'or à celle de Paris, 1900.

La maison *Chinardet frères* (17, rue Lepeu, projetée, Paris), exposait des noirs de charbon de bois, des noirs minéraux, des noirs de vigne, du noir d'ébène, du noir de fer, du noir de peuplier, du noir d'os, du noir de lampe, etc. Cette maison a été fondée par M. P. Chinardet (grand-père de ses propriétaires actuels) vers 1834. Comme le montre son exposition, cette maison s'occupe de la fabrication de tous les genres de noirs. Ses produits sont utilisés dans une foule d'industries : peinture, fonderie de fer et de cuivre, cémentation de l'acier, cirages, cires, carreaux noirs, papiers, bâches, caoutchouc, clarification des vins, etc., etc.

La maison *Deschamps frères* (Vieux-Jean d'Heurs et Renesson, Meuse et Moscou, Russie) exposait des outremers divers et des bleus fixes à base d'indigo. Cette maison a été fondée en 1856, par MM. Jules, Louis Narcisse et Paul Deschamps qui établirent leur première usine à Vieux-Jean d'Heurs (Meuse). A cette époque, l'emploi de l'outremer était encore restreint, et les qualités exigées pour son usage industriel, la finesse et la résistance notamment, n'avaient encore pu être obtenues de façon satisfaisante. Après de longues et laborieuses recherches, MM. Deschamp frères arrivèrent à fabriquer un outremer d'une finesse et d'une résistance remarquable. Par suite, leurs débouchés augmentèrent rapidement, et nécessitèrent, dès 1867, la création de l'usine succursale de Renesson (Meuse).

Depuis, la prospérité de la maison Deschamps n'a fait qu'augmenter d'années en années, et sa production, qui n'était que de 350 000 kilogrammes en 1862, s'élève actuellement à 1 000 000 de kilogrammes dont 1/3 environ est livré à l'exportation. En même temps qu'augmentait la production de la maison Deschamps s'élevait aussi graduellement le nombre de ses ouvriers. Actuellement, elle en occupe deux cent trente. Quant à sa force motrice, elle est de 350 chevaux.

La maison Deschamps frères a toujours été soucieuse du bienêtre matériel de ses ouvriers. Elle a institué une société de secours mutuels qui fonctionne depuis une vingtaine d'années, et qui met les ouvriers à l'abri du besoin en cas de maladie. Cette société est très prospère.

La maison Deschamps frères a obtenu de très nombreuses récompenses aux diverses expositions, et notamment :

Une médaille d'argent (Paris, 1867), trois médailles d'or, Paris 1878 et Paris 1889 (deux médailles), une première médaille (Londres, 1862), un premier prix (Melbourne, 1880), et une médaille de mérite (Vienne, 1873). Elle était hors concours à l'exposition de Chicago, 1893, et hors concours et membre du jury aux expositions de Bruxelles 1897, et de Paris 1900.

En outre, les collaborateurs de la maison Deschamps frères ont obtenu 4 médailles d'argent à l'exposition de Bruxelles de 1897, et 2 médailles d'or, 9 médailles d'argent et 5 médailles de bronze à l'Exposition universelle de Paris, 1900.

M. Louis Narcisse Deschamps a été nommé chevalier de la Légion d'honneur en 1878.

La maison *Gaudrillet et Lefebvre* (55, rue du Faubourg Raines, Dijon, Côte-d'Or) exposait des outremers.

Cette maison a été fondée en 1857 par M. Robelin. L'usine qu'elle exploite s'étend sur une superficie d'un hectare et occupe un personnel de quarante ouvriers et de six employés. Bâtie en 1875, la direction technique en a été assurée pendant la période 1879 à 1896 par M. H. Lefebvre, neveu de M. Robelin. En 1896, M. Robelin en a cédé la propriété à ses neveux, MM. Gaudrillet et Lefebvre.

L'usine Gaudrillet et Lefebvre s'occupe de la fabrication des bleus et des verts d'outremer pour la peinture, l'azurage du linge, les encres lithographiques et typographiques et la coloration des papiers. Elle s'occupe en outre de la fabrication du violet de Bourgogne ou violet minéral. Ce colorant mérite une mention spéciale. Il est venu combler une lacune dans la série des couleurs minérales.

D'après l'analyse faite par M. Pigeon professeur à l'Université de Dijon, ce produit serait un phosphate de manganèse de formule $PO^4Mn + PO^4H^2AzH^4$.

	Trouvé	Calculé d'après la formule
Phosphore	23,42	23,40
Manganèse	23,26	20,75
Ammonium	6,38	6,79

La quantité de phosphore indiquée par cette analyse concorde très bien avec la formule. Au contraire pour l'ammonium et le manganèse, les quantités trouvées sont notablement en désaccord avec la théorie. Ceci peut être attribué, pour l'ammonium, à une perte d'ammoniaque pendant le dosage, pour le manganèse à l'existence dans la masse d'un peu de sesquioxyde ou de sous sel de manganèse. Comme on le voit, cette couleur est identique au violet de Leykauf [1], mais le procédé de fabrication diffère complètement. Tandis que ce produit d'un prix élevé (30 francs le kilogramme) doit être plutôt considéré comme un produit de laboratoire, le violet de Bourgogne a pu, grâce à la modicité de son prix, prendre place parmi les couleurs d'un usage industriel courant. Ce prix est actuellement égal à celui du vermillon, mais M. Lefebvre qui en dirige personnellement la fabrication a le ferme espoir de l'abaisser encore. Actuellement il en prépare soixante kilogrammes par jour. MM. Gaudrillet et Lefebvre ont obtenu une médaille d'or à l'Exposition Universelle de 1900.

La maison *Emile Guimet*, à Fleurieu sur Saône (Rhône) exposait des outremers verts bleus, roses et violets, des outremers de substitution au sélénium et au tellure rouges, jaunes, marrons, etc., et de l'indigo en tablettes, en médaille et en pastilles, etc. — Cette maison a été fondée par Jean-Baptiste Guimet. — En 1824 la Société d'Encouragement pour l'industrie nationale proposa un prix de 6 000 francs pour la fabrication d'un outremer artificiel réunissant l'ensemble des qualités de celui que l'on retire du lapis-lazuli. Poussé par sa femme Mme Zélie Guimet, qui était peintre de talent, Jean-Baptiste Guimet, alors commissaire adjoint titulaire des poudres et salpêtres à Toulouse, eut l'idée de diriger ses recherches vers la découverte sollicitée. Après deux années de recherches ininterrompues, il arriva en 1826 à produire un outremer bleu absolument identique à l'outremer naturel, de l'outremer rose et de l'outremer vert Il commença alors à répandre ses produits dans le commerce et vendit son outremer bleu au prix de 400 francs la livre (prix notablement inférieur à celui de l'outremer naturel qui avait varié jusqu'alors entre 2 000 et 5 000 francs la livre). Peu après Ingres, chargé de représenter l'apothéose d'Homère sur le plafond de l'une des salles du musée Charles X employa l'outremer Guimet pour peindre les draperies de l'un des principaux personnages de son tableau et obtint ainsi un bleu qui surpassa en beauté et en éclat tous ceux que l'on avait employés jusqu'alors. Assuré dès lors du succès Jean-Baptiste Guimet se présenta au concours de 1828 et dans la séance générale du 3 mars 1828, présidée par Chaptal le prix proposé par la Société d'Encouragement lui fut adjugé. Guimet songea alors à chercher les moyens d'apporter de l'économie dans la fabrication de son produit afin de pouvoir en abaisser le prix. Il fut assez heureux pour y réussir et l'éclatante beauté de son produit jointe à la modicité de son prix, en ayant multiplié les emplois la demande en devint de jour en jour plus importante. Jean Baptiste Guimet commença alors à soupçonner que sa découverte pourrait devenir pour lui une source de fortune. Et le 5 juin 1834, ayant donné sa démission à l'administration des poudres et salpêtres, il fonda à Fleurieu, près Lyon, une usine pour la fabrication de l'outremer. Cette usine prospéra rapidement et J. B. Guimet y procéda à une longue série d'essais qui lui permirent d'abaisser constamment le prix de son produit et par suite d'en généraliser l'emploi. L'Exposition de 1834 lui avait conféré une médaille d'or et le titre de chevalier de la Légion d'honneur. L'Exposition de 1836 couronna à nouveau sa découverte par un rappel de la médaille d'or de 1834. L'exposition de 1849 lui conféra une grande médaille ; celle de Londres, en 1851, une grande médaille et celle de Paris, en 1855, une grande médaille d'honneur avec le titre d'officier de la Légion d'honneur. Le 7 avril 1871, J. B. Guimet mourut. Son fils, M. Emile Guimet, lui succéda dans la direction de son usine. Il continua à marcher dans la voie que lui avait tracée son père, s'entoura de chimistes éminents (tels que MM. Plicque, Morel et Guillochin) et notre bagage de connaissances relatives aux propriétés et à la composition de l'outremer devinrent, grâce à lui, de jour en jour plus étendues. Parmi les principales découvertes faites sous sa direction, il faut citer celle des outremers séléniés et tellurés par M. Th. Morel et celle des outremers cristallisés par M. de Forcrand. M. Guillochin, chimiste de la maison Guimet, a introduit d'autre part de nombreux perfectionnements dans la préparation de l'outremer et a obtenu en récompense de ses travaux une médaille d'argent à l'Exposition Universelle de 1900. Parmi les récompenses obtenues par la maison Guimet depuis la mort de J. B. Guimet nous mentionnerons : « une première médaille (Philadelphie, 1876), la « Highest Award, » Melbourne, 1880 et une médaille d'or (Paris, 1889). Elle a été hors concours et membre du jury aux expositions de

(1) Voir *Analyse du brevet Leykauf. Bulletin mensuel de la Société chimique de Paris*, 1868, 2e semestre. Nouvelle série, tome X, page 67 (signé Lauth).

Bordeaux (1882), Amsterdam (1883), Lyon (1894), Rouen (1896) et Paris (1900). M. Emile Guimet a été nommé chevalier de la Légion d'honneur en 1877 et officier de la Légion d'honneur en 1895.

XV. — Extraits de bois de teinture et laques.

La maison *Coez Langlois et Cie* (121 et 135, rue Demidoff, le Havre, Seine-Inférieure) exposait des extraits secs en pains et en poudre et des extraits liquides de bois de teinture, des laques, des tannins et des noirs directs pour laine, coton et laine et coton. Elle a obtenu de nombreuses récompenses aux Expositions, notamment : Une médaille de bronze à celle de Paris, 1855, une médaille d'argent à celle de Paris, 1867, « une première médaille » (Londres, 1862), une médaille de mérite (Vienne, 1883), une première médaille, Philadelphie, 1876, et trois médailles d'or (Paris, 1878, 1889 et 1900).

La maison *E. Dubosc* (16, rue Jules Lecesne, le Hâvre) qui possède une usine de produits chimiques au Hâvre et une autre à Mühlgraben-Riga (Russie) exposait des extraits secs et des liquides tinctoriaux et tannants. Elle a obtenu quatre grands prix et deux médailles d'or pour ses expositions. M. E. Dubosc est officier de la Légion d'honneur.

La maison *L. Fichot Landrin* 15, rue Montorgueil, Paris) exposait des couleurs végétales à l'usage des pâtissiers, des confiseurs, des cuisiniers, des glaciers, etc., et des conserves de jus de fruits purs pour glaces et sirop. Cette maison a été fondée en 1850 par M. Breton. Les couleurs qu'elle fabrique ont acquis depuis un demi-siècle. sous le nom de « carmins Breton », une réputation universelle. Elles sont d'une innocuité parfaite, ne contenant ni substances minérales ni substances organiques capables de nuire à la santé, ainsi qu'en fait foi le rapport officiel du Dr J. Chevallier, du 10 octobre 1860. Leurs teintes principales sont le carmin, le jaune, le vert, l'orange, le bleu, le violet, le brun et la couleur café. Fort remarquées aux différentes expositions, elles y ont obtenu vingt-cinq médailles notamment « trois médailles de bronze (Paris, 1855, 1867, 1878), deux médailles d'argent (Paris, 1889, 1900), trois médailles d'or (Anvers, 1894, Berlin, 1899, Lyon, 1894) et un diplôme d'honneur (Vienne, 1900). La maison Fichot Landrin a été hors concours à l'Exposition Universelle de Chicago en 1893.

La maison *Paul Gondolo* (Prairie au Duc, Nantes, Loire-Inférieure) exposait des tannins divers. Elle a obtenu un grand prix.

Les héritiers de Charles Meissonier, 44, Boulevard Ornano, Saint-Denis) exposaient des extraits tinctoriaux végétaux (extraits de campêche, de bois jaunes, de bois rouges, extrait d'orseille, etc.); des extraits tanniques pour la teinture et la tannerie (*sumac, divi divi, mimosa*, etc.) ; des noirs directs à base de campêche permettant la teinture en un seul bain de la laine et des mélanges coton et laine et des produits colorants purs cristallisés, retirés des extraits tinctoriaux (hématoxyline $C^{16}H^{14}O^6$, brésiline $C^{16}H^{14}O^5$, berbérine $C^{20}H^{17}AzO^4$, chlorhydrate de berbérine $C^{20}H^{17}AzO^4HCl$, quercétine $C^{15}H^{10}O^7$, isodulcite du quercitron $C^6H^{14}O^6$, orcine :

CH^3 / OH — [noyau benzénique] — OH

érythrite $(CH^2OH)^2 = (CHOH)^2$, orcéine $C^7H^7AzO^3$, alizarine :

[noyau benzénique] < CO , CO > [noyau benzénique] — OH, OH

et purpurine :

[noyau benzénique] < CO , CO > [noyau benzénique] — OH, OH, OH

Cette maison a été fondée par Charles Meissonier vers 1829. Depuis cette époque son importance s'est constamment accrue. Elle possède actuellement une vase usine située sur les bords de la Seine, à Saint-Denis, et une usine succursale à Saint-Pétersbourg, connue depuis la mort de M. Meissonier sous la raison sociale Kuenemann Baudet et Cie. Elle a obtenu trois médailles d'argent (Paris, 1844, Paris, 1849 et Paris, 1867) ; une médaille de première classe (Paris, 1855), une « Price Médal » (Londres, 1851) et trois médailles d'or (Paris, 1878, Paris, 1889, et Paris, 1900).

Charles Meissonier était le frère de l'illustre peintre qui, en 1834, fit *grandeur nature*, le portrait de Jean-Baptiste Quesneville, le grand-père du directeur actuel du *Moniteur Scientifique*. Ce portrait un des plus remarquables, dans ce genre, que Meissonier ait peint et dont il parlait souvent (voir Gréard), fut signé par lui, avec grand plaisir, six mois avant sa mort, le 15 août 1890.

La maison *Adolphe Kaulek* (41, Quai National, Puteaux, Seine) exposait une splendide collection d'extraits et de laques. Elle a obtenu une médaille d'or.

Les Etablissements Alph. Huillard et Cie (rue du Commandant Rivière. Suresnes, Seine) exposaient des extraits de campêche et de bois jaune (liquides, secs et pailletés), de l'hématine cristallisée en pâte, des extraits de graine de Perse, de quercitron, de sumac et d'épine vinette, du

noir réduit, du noir pour cuirs, du grenat solide, du jaune solide, du substitut d'indigo (liquide et en paillettes), des bruns pour teinture et pour impression, de l'encre en cristaux, des laques pour papiers peints et pour papiers couchés, des laques réserve et enlevage pour impression sur tissus des couleurs chinage pour coton, des tannins (liquides, secs et en paillettes), des extraits de châtaignier, de québracho et de myrobolam. Ces établissements se composent de trois usines situées à Suresnes,au Havre et à Saint-Denides-les-Murs. Les usines de Suresnes et du Havre ont pour objet principal la fabrication des extraits de teinture (campêche, bois jaune, bois rouge, etc.). L'usine du Havre fabrique les extraits secs et liquides destinés à l'exportation, celle de Suresnes les extraits liquides destinés à la consommation française. L'établissement de Saint-Denides-les-Murs s'occupe par contre exclusivement de la fabrication des extraits de chêne et de châtaignier. Ces usines possèdent et exploitent trois brevets : « le brevet Alph. Huillard, du 22 novembre 1893, traitant d'un nouvel appareil à concentrer les liquides, le brevet du 15 décembre 1890, pour la décoloration des extraits tanniques, et le brevet Alph. Huillard, du 7 janvier 1897, traitant d'un nouveau procédé de dessiccation. »

Les établissements Alph. Huillard et Cie ont reçu de très nombreuses récompenses aux Expositions Universelles, notamment :

Paris 1878. . .	Produits chimiques	Médaille d'argent
Paris 1889. . .	Produits chimiques	Médaille d'or
» . . .	Institutions patronales	Médaille d'argent
» . . .	Sociétés coopératives	Médaille de bronze
Anvers 1894. .	Extraits tinctoriaux	Diplôme d'honneur
» . .	Extraits tannants	Médaille d'or
» . .	Importations	Médaille d'argent
» . .	Collaborateurs	2 diplômes de Médaille d'argent
Anvers 1895. .	Extraits tinctoriaux	Diplôme de grande Médaille d'honneur
» . .	Extraits tannants	Médaille d'or
» . .	Collaborateurs	Diplôme de Médaille d'argent
Rouen 1896. .		Hors Concours. Membre du Jury
Bruxelles 1897.	Extraits tinctoriaux	Diplôme d'honneur
» .	Extraits tannants	Grand Prix
» .	Collaborateurs	1 diplôme de Médaille d'or et 3 diplômes de Médaille d'argent
Paris 1900 . .	Extraits tinctoriaux	2 Médailles d'or
» . . .	Extraits tannants	Hors Concours, Expert près le Jury
» . . .	Collaborateurs	2 diplômes de Médaille d'or et 5 diplômes de Médaille d'argent

Les produits exposés par la maison *L. Marquet de Vasselot* (15, rue Vieille du Temple, Paris) ne représentent pas tous les produits fabriqués par cette maison, mais un choix caractéristique de ses diverses fabrications. Ils peuvent être rangés en trois catégories : « 1° Couleurs diverses pour la teinture et l'impression des étoffes et la coloration des matières alimentaires ; 2° Couleurs fines pour l'imprimerie et la peinture d'art ; 3° Laques pour papiers peints et papiers de fantaisie. » Parmi les produits qui se rattachent à la première catégorie on remarque des échantillons d'orseille lichen du type dit « Madagascar », d'acide érythrique pâte et d'acide érythrique sec $CH^2OH-(CH.OH)^2-COOH$, d'extraits d'orseille (violet et rouge), d'orcellane pâte (extrait d'orseille réduit au tiers de son volume par concentration), d'orcellane sèche (extrait d'orseille concentré par précipitation et séché qui constitue la matière première des extraits purs Marquet, solubilisés par un procédé spécial et destinés à la coloration des produits alimentaires), d'extrait d'orseille pur A liquide (destiné à la coloration des sirops, des conserves et des confitures et monopole de la maison Marquet), d'extrait d'orseille B liquide, d'extrait d'orseille B pâte, d'extrait d'orseille B cristallisé et d'extrait d'orseille BET, de cudbeard persio, d'indigo, de sulfate d'indigo, de cochenille ammoniacale, de bichlorure d'étain, de nitrate de fer, d'orcine et d'érythrite.

Les produits de la seconde catégorie sont représentés par les bleus, le verts, les violets et les roses de cobalt et les jaunes de cadmium. Les bleus de cobalt exposés sont tous des aluminates de cobalt dont les tons varient avec la proportion de cobalt fixée par l'alumine et la finesse avec l'état de l'alumine employée. Les bleus en grains sont fabriqués avec de l'alumine précipite ; les bleus en poudre à l'aide d'un sel d'aluminium à acide volatil. Les plus intéressants de ces divers bleus sont les bleus en poudre et spécialement les marques CLA et CLF. La première est celle qu'emploient pour l'impression de leurs billets la banque de France et la plupart des banques d'Etat. — La marque CLF est plus spécialement employée par la peinture d'art. Les verts de cobalt exposés ne sont point des verts dits de Rinmann (zinc et cobalt) mais des chromoaluminates de

cobalt dont on n'a pu déterminer jusqu'à présent la constitution chimique. — Certaines banques les emploient pour l'impression de billets spéciaux pour modifier le ton des bleus de cobalt mais leur intérêt principal consiste dans leur résistance au grand feu de porcelaine. En outre des trois tons de vert exposés, la maison Marquet en prépare six autres qui constituent pour le céramiste une gamme de verts dont l'avantage est d'affirmer après la cuisson le ton choisi au moment du décor de la pièce. Ces verts sont les seuls dans ce cas.

Les violets et les roses exposés qui complètent la série des couleurs de cobalt sont également employés pour l'impression des papiers fiduciaires et la peinture d'art.

Le cadmium est la base des jaunes exposés comme type des cinquante nuances différentes fabriquées par la maison. Chacune des désignations paille, citron, clair, foncé, rouge, représente dix tons gradués de 1 à 10 dont les n°s 1 et 10 ne laissent entre la série qui précède et celle qui suit que l'intervalle d'un ton formant ainsi du paille n° 1 au rouge n° 10 une gamme complète et régulière. Tous ces jaunes sont des sulfures de cadmium purs sans mélange d'autres métaux, obtenus par voie humide et dont les tons sont fonction de la quantité de soufre fixée sur le métal et de l'état moléculaire du sulfure.

Les laques pour papiers peints et papiers de fantaisie exposées ont été desséchées afin d'en faciliter l'appréciation, mais ces couleurs se vendent plus généralement sous forme de pâtes. A l'exception des jaunes et des oranges de chrome toutes sont de véritables laques dans lesquelles les principes colorants des divers bois sont précipités et fixés sur des fonds appropriés à chacun d'eux. Ce sont pour la plupart des laques d'alumine et d'étain, ne renfermant pas trace de colorants dérivés du goudron de houille et d'une très grande solidité à la lumière. Les laques vertes seules renferment un mélange de colorant jaune dérivé du bois jaune et de bleu ou de vert dérivé du goudron de houille. Il n'y a que trois ans aujourd'hui que la maison Marquet a entrepris la fabrication de ces derniers produits.

L'excellente qualité des produits de la maison Marquet lui a valu de nombreuses récompenses aux expositions et notamment une médaille de 2e classe à l'Exposition de Paris 1855, une médaille d'argent (Paris, 1867), une médaille d'or (Paris, 1878), une médaille de mérite (Vienne, 1873) un diplôme d'honneur (Bruxelles, 1897). Elle a été en outre déclarée hors concours à l'Exposition de Chicago (1893) et hors concours et membre du jury aux Expositions de Paris de 1889 et de 1900. M. Marquet de Vasselot est chevalier de la Légion d'honneur.

La maison *Veuve P. Moreau et A. Voituriez* (Saint-André-les-Lille) exposait des tannins. Elle a obtenu une médaille d'or.

La maison *A. Œsinger et Cie* (28, rue Lamartine, le Havre, Seine-Inférieure), exposait des extraits secs et des extraits liquides de bois de teinture. Cette maison possède une succursale à Ottrot (Alsace). Elle a obtenu une médaille d'or.

La maison *Périgne Lesault et Cie* (6, rue de Thorigny, Paris), exposait des couleurs et des essences pour distillateurs et confiseurs. Cette maison exploite une usine à Trappes. Elle a obtenu une médaille d'argent.

XVI. — Matières colorantes artificielles

La Compagnie parisienne de couleurs d'aniline (Creil) n'exposait pas personnellement, mais sa maison-mère, les « Höchster Farbwerke » exposait de nombreuses matières colorantes dans l'Exposition collective de l'Industrie Chimique Allemande.

L'usine que cette Société exploite au Tremblay, près de Creil, a été fondée peu de temps avant la guerre par M. Coupier. En 1883, cette usine a été achetée par la Compagnie Parisienne et depuis elle n'a cessé de se développer. Son installation actuelle est des plus perfectionnées et comprend notamment des fourneaux de distillation avec cornues en fer, des monte-jus, des bassines, des chaudières, un appareil réfrigérant pour la fabrication de la glace, des bacs de mélange et de trituration, des presses à filtrer, des étuves, des broyeurs, des presses hydrauliques, des autoclaves, des doubles fonds, des pompes de compression, des pompes à vide, une dynamo pour l'éclairage et un puissant appareil à gaz pour les expériences de laboratoires. La réglementation ouvrière de l'usine est dirigée dans un sens tout à fait favorable aux intérêts de l'ouvrier. Le travail commence à 6 heures du matin et se termine à 5 heures du soir, et l'on chôme régulièrement le dimanche. Comme institution de prévoyance, la Compagnie Parisienne a fondé une caisse de secours mutuel entretenue par une retenue de 1 % sur les salaires ; elle fournit gratuitement les remèdes en cas de maladie ou d'accidents et paie les honoraires des médecins et la prime d'assurance contre les accidents sans retenue sur les salaires.

Les produits fabriqués et livrés au commerce par l'usine de Tremblay sont extrêmement nombreux et comprennent la majeure partie des couleurs d'aniline.

Nous donnerons ici la nomenclature des principales d'entre elles.

COLORANTS LIVRÉS AU COMMERCE PAR LA COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE

Nº	Nom commercial du colorant	Composition ou Préparation	Formule	Année	Inventeur	Observations
1	α-Nitroalizarine	α-Nitroalizarine	$C^{14}H^7AzO^2O^4$ α	1877	Perkin	Matière première du bleu d'alizarine
2	Acide dioxybenzoïque sym.	Acide dioxybenzoïque	C^6H^3 (OH, OH, COOH)	1878	Barth et Senhofer	Matière première
3	Acide naphtoldisulfo-sulfonique G	Acide β-naphtoldisulfonique 2, 6, 8. (Sel G)	HSO^3 — HSO^3 — OH	1878	Baum	id.
4	Acide naphtoldisulfo-nique R	Acide β-naphtoldisulfonique 2, 3, 6. (Sel R)	HSO^3 — OH — HSO^3	1878	Baum	id.
5	Orangé G	Diazobenzol + sel G	$C^6H^5 — Az = Az — Sel\ G$	1878	Baum	Donne sur la laine et sur la soie un bel orangé
6	Ponceau R	Diazoxylol brut + sel R	C^6H^3 (CH^3, CH^3, $Az = Az — Sel\ R$)	1878	Baum	id.
7	Ponceau 2 R	Principalement metadiazoxylol + sel R		1878	Baum	Colorant pour laine et pour soie
8	Ponceau 3 R	Diazocumol brut + sel R	C^6H^2 ($Az = Az — Sel\ R$, $(CH^3)^3$)	1878	Baum	id.
9	Ponceau 4 R	Diazopseudocumol + sel R		1878	Baum	id.
10	Amaranthe	Acide naphtionique diazotée + sel R	$Az = Az — Sel\ R$ — HSO^3	1878	Baum	id.
11	Bordeaux	α-naphtylamine diazotée + sel R	$Az = Az — Sel\ R$	1878	Baum	id.

Nº	Nom commercial du colorant	Composition ou Préparation	Formule	Année	Inventeur	Observations
12	Coccine nouvelle	Acide naphtionique diazoté + sel G	HSO^3 — $Az = Az$ — Sel G	1878	Baum	Colorants pour laine et pour soie
13	Anthrachrysone	Tétraoxyanthraquinone 1, 3, 5, 7	OH, CO, CO, OH, OH, OH	1879	Baum et Senhofer	Matière première
14	Brun solide	Acide xylidine sulfonique diazoté + α-naphtol	$C^6H \langle CH^3, CH^3, Az = Az — C^{10}H^6OH$	1879	Limpach	Colorant pour laine
15	Acide β-naphtoltrisulfonique	Acide β-naphtoltrisulfonique 2, 3, 6, 8	HSO^3, HSO^3, OH, HSO^3	1881	Limpach	Matière première
16	Ponceau 5 R	Diazoamidobenzol + acide β-naphtoltrisulfonique	$C^6H^5 — Az = Az — C^6H^4 — Az = Az — C^{10}H^3 \langle (HSO^3)^3, OH\ β.$	1881	Limpach	Colorant pour laine et soie
17	Ponceau 6 R	Acide naphtionique diazoté + acide β-naphtoltrisulfonique	$HSO^3 — C^{10}H^6 — Az = Az — C^{10}H^3 \langle OH\ β, (HSO^3)^3$	1881	Limpach	id.
18	Bleu méthylène	Obtenu par le procédé à l'hyposulfite	$Az \langle C^6H^3 — Az = (CH^3)^2, >S, C^6H^3 = Az = (CH^3)^2, Cl$	1882	Ulrich	Monte sur coton tanné
19	Violet à l'acide 7 BN	Acide diméthylamidobenzoïque + 2 acide méthyldiphénylaminosulfonique		1885	Fuchs et Hœrmann	Colorant pour laine

10	Rouge d'alizarine 5 WS	Acide flavopurpurine sulfonique	$C^{14}H^7O^5 - SO^3H$	1886	Fuchs et Hœrmann	Se teint sur tissus coton mordancé au chrome ou à l'alumine.
21	Jaune d'alizarine	Acide ellagique	$C^{14}H^6O^8$	1887	Fuchs et Hœrmann	Monte sur coton chromé
22	Jaune d'alizarine 2 G	Métanitraniline diazotée + acide salicylique	AzO^2 (noyau benzénique) $- Az = Az\ C^6H^3 \langle^{OH\ (1)}_{COOH\ (2)}$	1887	Nietzki	Monte sur tissus de laine et de coton mordancé au chrome.
23	Auramine	Action de AzH^3 sur la méthylphénylauramine		1887	Fuchs et Heim	Colorant pour soie, laine et coton tanné
24	Bleu carmin breveté	Sel calcique de l'acide disulfonique du métaoxydiéthyldibenzyldiamidocarbinol	$Ca(SO^3)^2 = C(OH)(OH) \langle^{C^6H^4Az - (C^2H^5)^2}_{C^6H^4Az - (CH^2C^6H^5)^2}$	1888	Herrmann	Donne un beau bleu verdâtre sur laine
25	Rhodamine	Chlorure de fluoresceine + diéthylamine	Cl, $(C^2H^5)^2Az$, O, $Az(C^2H^5)^2$, =C, COOH	1889	Homolka et Bœdeker	Monte sur laine, sur soie et sur coton tanné
26	Orangé d'alizarine G	β-nitroflavopurpurine	$C^{14}H^7O^5 - AzO^2\ \beta$	1889	Homolka et Bœdeker	Colorant pour tissus aluné ou chromé (laine ou coton)
27	β-aminoflaropurpurine	β-aminoflavopurpurine	$C^{14}H^7O^5 - AzH^2\ \beta$	1889	Homolka et Bœdeker	id.
28	Acide aminonaphtolsulfonique G	Acide aminonaphtolsulfonique 2, 8, 6	AzH^2, OH, HSO^3 (noyau naphtalénique)	1889	Muller	Matière première
29	Acide amidosulfonique R	Acide aminonaphtolsulfonique	OH, HSO^3, AzH^2 (noyau naphtalénique)	1889	Muller	Matière première

Nº	Nom commercial du colorant	Composition ou Préparation	Formule	Année	Inventeur	Observations
30	Acide aminonaphtol-disulfonique 2 R	Acide aminonaphtoldisulfonique 2, 8, 3, 6. Paranitraniline	AzH^2; — OH; HSO^3 —; — HSO^3	1889	Muller	Matière première
31	Paranitraniline	Paranitraniline	AzO^2 — — AzH^2	1889	Ulrich et von Gallois	Matière première
32	Fuchsine nouvelle	Chlorhydrate de triaminotritolylcarbinol	$AzH = C^6H^3(CH^3) = C\langle C^6H^3(AzH^2)(CH^3), C^6H^3(CH^3)(AzH^2)$	1889	Homolka	Monte sur laine, soie et coton tanné
33	Violet solide à l'acide	Sulfonation des produits de réaction du chlorure de fluorescéine + tolidine		1889	Bœdeker	Colorant pour laine
34	Acide chromotropique	Acide dioxynaphtaline disulfonique 1, 8, 3, 6	OH OH; HSO^3 —; — HSO^3	1890	Kurzel	Matière première
35	Bleu dianil	Diamine diazotée + 2 mol. acide chromotropique	$R\langle Az = Az - C^{10}H^3(OH)^2(SO^3H)^2, Az = Az - C^{10}H^3(OH)^2(SO^3H)^2$	1890	Steinike	Teint le coton sur bain de sel marin et de sulfate de soude.
36	Chromotropes	Monamines diazotée + acide chromotropique	$R - Az = Az - C^{10}H^4(OH)^2(SO^3H)^2$	1890	Kurzel	Colorant pour laine mordancée donnant des teintes variant avec le mordant employé.
37	Bleu cétone	$(CH^3)^2 - Az - C^6H$, $C^2H^5OC^6H^4$ CO^4 méthyldiphénylamine		1890	Fuchs et Kees	
38	Cyanine	Produit d'oxydation du bleu carmin breveté		1891	Herrmann	
39	Noir d'alizarine	β-quinoléine de la Flavopurpurine	OH; OH —; CO; CO; — OH; — Az	1892	Herrmann	Se teint sur bain de bichromate et de sulfate de soude.

40	Grenat d'alizarine	α-aminoalizarine		1892	Perkin	Se teint sur bain de bichromate et de sulfate de soude.
41	Acide dinitroanthrachrysone disulfonique	Acide dinitroanthrachrysonedisulfonique	$C^{14}H^4O^6 = (AzO^2)^2, (SO^3H)^2$	1892	Laubmann	Teint la laine non mordancé en jaune
42	Violet d'alizarine 4BS	Réduction du produit : acide chromotropique + p-nitraniline		1892	Otto	
43	Vert d'alizarine	α-quinoléine de l'alizarine		1893	Brasch	Se fixe sur mordant au nickel et au magnésium
44	Acide diaminoanthrachrysone disulfonique	Acide diaminoanthrachrysonedisulfonique	$C^{14}H^4O^6 = (AzH^2)^2, (SO^3H)^2$	1893	Laubmann	Teint la laine en jaune
45	Bleu d'alizarine à l'acide BB	Acide hexaoxyanthraquinonedisulfonique 1, 2, 4, 5, 6, 8		1893-94	Laubmann	Monte sur laine chromée ou alunée
46	Bleu d'alizarine à l'acide GR	Acide polyoxyanthraquinonesulfonique		1893-94	Laubmann	id.
47	Vert d'alizarine à l acide G	Acide disulfhydanthraquinonedisulfonique		1893-94	Laubmann	id.
48	Noir dianil	Benzidine < azo dioxynaphtaline sulf. + azo naphtionique azo m-phénylène diamine	$C^6H^4 - Az = Az - C^{10}H(OH)^2SO^3H$ + Cl. $Az = Az - C^{10}H^6 . SO^3H$ $C^6H^4 - Az = Az - C^6H^3 = (AzH^2)^2$	1894	Schmidt et Ernst	Se fixe directement sur coton

Nº	Nom commercial du colorant	Composition ou Préparation	Formule	Année	Inventeur	Observations
49	Rouge azophore	p-nitraniline diazotée + sulfate d'alumine		1894	Von Gallois	Est employé dans la formation directe d'azoïques sur fibres.
50	Azophosphine	m-aminophényltriméthylammonium azo résorcine	$(CH^3)^3 \equiv \overset{(3)}{Az} - C^6H^4 - \overset{(1)}{Az} = Az - C^6H^3 \begin{matrix} \diagup OH\ (1) \\ \diagdown OH\ (3) \end{matrix}$	1895	Kœnig	Monte sur coton tanné
51	Rouge Janus	m-aminophényltriméthylammonium + m-toluidine + β-naphtol	$(CH^3)^3 \equiv \overset{(3)}{Az} - C^6H^4 - Az^2 - C^6H^3 \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown Az^2 - C^{10}H^6OH\ \beta \end{matrix}$	1896	Kœnig	Se teint sur coton tanné en bain acide de sel marin et de sulfate de zinc.
52	1, 2, 5, 6. Acide tétraoxyanthraquinonedisulfonique	Dérivé de l'acide anthraflavique	$C^{14}H^6O^4 \begin{matrix} \diagup HSO^3 \\ \diagdown HSO^3 \end{matrix}$	1897	Laubmann	Colorant pour laine mordancée au chrome ou à l'alun.
53	1, 2, 7, 8. Acide tétraoxyanthraquinonedisulfonique	Dérivé de l'acide isoanthraflavique		1897	Laubmann	id.
54	1, 2, 4, 5, 7, 8. Acide héxaoxyanthraquinonedisulfonique	Dérivé de l'acide isoanthraflavique	$C^{14}H^6O^4 = (HSO^3)^2$	1898	Laubmann	id.
55	1, 2, 4, 5, 6. Acide pentaoxyanthraquinonedisulfonique	Dérivé de l'acide anthraflavique	$C^{14}H^6O^5 = (HSO^3)^2$	1898	Laubmann	id.
56	Jaune dianil	Primuline + éther acétylacétique	$\overset{Cl}{(CH^3)^2Az} = C^6H^3 \begin{matrix} O \\ =Az \end{matrix} C^{10}H^6$	1898	Scholl	Se teint sur coton tanné en bain acide de sel marin et de sulfate de zinc.
57	Bleu de Nitroso	Nitrosodiméthylaniline + β-naphtol		1898	Ulrich	Colorants pour impression formés directement sur fibre de coton.

La maison *Lucien Picard et Cie* (Saint-Fons, Rhône) exposait des produits chimiques, des matières colorantes pour la teinture et l'impression et des couleurs et parfums pour distillateurs et confiseurs.

Cette maison a été fondée en 1821 par M. A. Peter. Transformée successivement en « A Peter et Guinon », puis en « Guinon jeune et Cie », sa raison sociale est devenue, en 1861 (par suite de l'association de M. Guinon avec M. Picard, ancien élève de l'Ecole Centrale Lyonnaise), « Guinon jeune et Picard » quelques années plus tard « Guinon Picard et Jay » et enfin, en 1892, « Lucien Picard et Cie ». Les premières fabrications de la maison furent celles des dérivés de l'indigo, de l'orseille et de la cochenille. En 1854, M. Guinon y entreprit la fabrication industrielle de l'acide picrique par nitration de l'acide phénique retiré des huiles lourdes que lui fournissait la Compagnie Parisienne du Gaz. L'importance de cette fabrication, secondaire au début, devint considérable par la suite. De grands perfectionnements y furent successivement apportés, et lorsque quelques années plus tard, l'Etat français, ayant adopté l'emploi de l'acide picrique comme explosif de guerre, demanda à la maison de lui fournir ce produit, celle-ci était à même d'en fabriquer jusqu'à 10 000 kilogrammes par jour. Puis, l'Etat français s'étant décidé à fabriquer lui-même ce produit, ce fut M. Picard qui fut chargé d'en monter la fabrication dans les Poudreries de l'Etat et les ateliers de Vonges, d'Esquerdes et de Saint-Chamas. Il y monta également quelque temps après la fabrication du trinitrocrésol ou « crésylite » obtenu par nitration de l'acide crésylique qu'il avait fait adopter par le service de l'artillerie pour suppléer à l'acide phénique qui commençait à faire défaut. Il a en outre offert à l'Etat français la nitronaphtaline (mélange de tétra et de trinitronaphtaline) qu'il serait à même de lui fournir au cas où l'acide phénique viendrait à manquer, comme cela est arrivé tout récemment à propos de la guerre sud-africaine et à la suite de l'interdiction, prononcée par le gouvernement anglais, d'exporter l'acide phénique de fabrication anglaise.

Les efforts faits par M. Picard pour être utile au gouvernement français ont été reconnus et il a été nommé, au titre de la guerre, chevalier de la Légion d'Honneur en 1890.

En dehors des fabrications principales dont nous venons de parler la maison Lucien Picard et Cie n'a pas cessé de s'intéresser à toutes les nouveautés et de tenir une place des plus honorables dans l'industrie des matières colorantes. Voici la liste des principaux colorants qu'elle fabrique.

1° Dérivés nitrés

« Acide picrique, Acide picramique, Jaune naphtol S, Trinitronaphtaline.

2° Dérivés azoxyques

Thiophosphine JR Thiophosphine R Thiosphosphine 2R	Produits substantifs pour coton, solides au chlore, à l'air et au lavage fabriqués depuis 1891,

3° Dérivés soufrés de la Paratoluidine

Primuline Thiophosphine J	Brevet français n° 209519, du 14 novembre 1890.

4° Colorants azoïques basiques

Brun Bismark. — Chrysoïdine. — Bleu Java.

5° Colorants Azoïques dérivés de la déhydrothioparatoluidine ou de son sulfoconjugué

(Produits substantifs pour coton).

Jaune T. — Jaune direct O. — Azorcéine. — Rouge Carthame. — Brun alcalin R.

5° Colorants soufrés

Thiocachou J Thiocachou JR Thiocachou N Thiocachou NN	Ces colorants bruns se dissolvent et teignent suivant leur couleur propre, tandisque les produits similaires se dissolvent avec une teinte verte et donnent en teinture une nuance qui varie au lavage. La marque J donne un résultat supérieur à tous les produits concurrents.
Noir Thiazol	Sa teinture se fait sur bain additionné de sulfure de sodium.

6° Colorants dérivés du triphénylméthane

Coralline jaune. — Coralline capucine. — Coralline rouge. — Vert à l'aldéhyde.

7° Colorants diazoïques

Jaune solide. — Citronines R et J. — Chrysoïne à l'alcool J. — Chrysoines J et R. — Orangé II à l'alcool. — Orangés I, II, J et IV. — Jaune métanil. — Ponceaux J, R, 2R et 4R. — Ponceau à l'alcool. Ponceau de Crocéine 3R. — Ecarlates de Crocéine. — Rouges solides. — Ponceau

pour soie. — Brun de résorcine. — Brun solide. — Substitut d'orseille. — Noir au chrome. Ce noir a été l'objet d'un brevet pris par la Compagnie Parisienne de matières colorantes de Creil (succursale des Höchster Farbwerke), le 20 mai 1898 (1), sous le n° 278 116, mais le dépôt de son procédé de fabrication fait par la maison Lucien Picard et Cie lui est antérieur. Il a été fait en effet le 31 décembre 1897. Ce noir se prépare par action du dérivé diazoïque de l'acide picramique sur l'amidonaphtol disulfonique H. Il teint la laine sur bain acide additionné de 1 à 1/2 % de bichromate de potasse en violet noir, qu'un traitement subséquent, par le bichromate de potasse, transforme en noir-noir. Le sel de cuivre de ce produit (Bleu céleste, breveté S. G. D. G.), teint directement la laine, sur bain acide, en bleu solide à l'air et au foulon.

8° Colorants tétrazoïques dérivés des paradiamines ou des toluylènes diamines sulfoniques.

Orangés alcalins J.R et 2R. — Rouge congo. — Benzopurpurine 4B et 10B. — Deltapurpurine 5B. — Rouges Corinthe R et B. — Azoviolet. — Azobleu. — Benzazurine G. — Chrysamine. — Bruns alcalins. — Gris directs.

9° Indulines

Indulines à l'eau. — Indulines à l'alcool. — Nigrosine.

10° Produits extraits des végétaux

Dérivés de l'indigo : Indigo raffiné. — Carmin d'indigo. — Indigotine.

Dérivé de l'orseille : Orseille en pâte. — Cudbear. — Extrait d'Orseille. — Orcéine. — Rouge orseille cristallisé. — Rouge orseille liquide (Ces deux derniers produits sont utilisés pour la coloration des matières alimentaires).

Dérivés de la cochenille. — Carmin de Cochenille. — Carmin S. — Cochenille ammoniacale.

Extraits de sumac. — Extrait de sumac décoloré (Produit très pur, exempt d'acide sulfureux), employé pour la charge de la soie.

Extrait de sumac ordinaire pour coton.

Extraits divers. — Extrait d'épine vinette. — Extrait de Gaudes. — Extrait de Graines de Perse. — Extrait de Quercitron. — Extrait de Campêche. — Hématine. — Noir réduit pour impression.

Le chiffre d'affaires annuel de la maison Lucien Picard et Cie est de 1 200 000 francs.

Elle a obtenu une médaille d'argent à l'Exposition Universelle de Paris (1878) et deux médailles d'or à celle de 1889 et de 1900.

La Manufacture Lyonnaise de matières colorantes (Lyon, La Mouche, Rhône) n'exposait pas personnellement, mais sa maison-mère, la maison Léopold Cassella de Francfort-sur-le-Mein exposait dans l'Exposition collective de l'Industrie chimique allemande de nombreuses matières colorantes et notamment la série des couleurs diamines dont la fabrication est devenue une de ses spécialités. — La Manufacture Lyonnaise de matières colorantes, fondée en 1885, a pris la suite de la maison Léo Vignon et Cie qui exploitait une usine de matières colorantes à Lyon, la Mouche. Cette usine, agrandie et transformée à plusieurs reprises, occupe actuellement une superficie de 26 686 mètres carrés dont plus de 12 000 sont couvert, en bâtiment. Elle possède en outre un terrain de 40 000 mètres carrés qui lui est contigu. — Son personnel se compose de plus de trois cents personnes et quinze chimistes sont chargés de la direction des fabrications et des recherches. Le travail journalier y est de dix heures (soit, le matin de 7 heures à 11 heures et demie et le soir de midi et demi à 6 heures). La surface de chauffe des générateurs de l'usine est de plus de 800 mètres carrés, le nombre des filtres-presses en usage est de 98. L'usine est entièrement éclairée à l'électricité par dix arcs de 400 bougies et trois cents lampes de 10 à 16 bougies. Sept postes téléphoniques relient entre eux les divers services de l'usine. La consommation annuelle de matières premières de la Manufacture Lyonnaise est, pour ne citer que les plus importantes d'entre elles, de 8 millions de kilogrammes de charbon, de 4 millions de kilogrammes de sel et de 8 millions de kilogrammes de glace. Soucieuse du bien-être matériel de son personnel, la Manufacture Lyonnaise a fondé dans son usine un cabinet de consultations gratuites, une caisse de secours, un vestiaire et une salle de bains. En outre, un réfectoire comprenant : une grande salle à manger pour les ouvriers, une petite salle à manger pour les jeunes gens, un office et un mess pour les chimistes et le personnel des bureaux, fonctionne depuis dix ans, avec succès.

La Manufacture Lyonnaise de matières colorantes s'occupe spécialement de l'exploitation de 36 brevets concernant la fabrication de colorants dérivés du goudron de houille.

Nous donnerons ici quelques indications sur ces divers produits.

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, novembre 1898, p. 249.

1° Couleurs diamines

Thioflavine S | Ce colorant qui est le chlorométhylate de la diméthyldéhydrothiotoluidine sulfonique, a été découvert par J. Rosenhek, en 1889. Teint sur coton avec addition de 5 $^0/_0$ de carbonate de soude, de 15 $^0/_0$ de sulfate de soude, et de 20 $^0/_0$ de sel marin, il fournit un jaune vif d'une bonne solidité, susceptible d'être nuancé ou rongé. Sur laine, il donne en bain renfermant 10 $^0/_0$ de sulfate de soude et 5 $^0/_0$ d'acétate d'ammonium, un jaune clair, solide au lavage et au foulon. Sur soie il se teint en bain renfermant de 5 à 10 $^0/_0$ de sulfate de soude, et de 1 à 2 $^0/_0$ d'acide acétique, et donne des jaunes solides au lavage. Il est également intéressant sur mi-soie et mi-laine, et teint ces tissus en nuances uniformes. Enfin, il peut être utilisé dans la fabrication de laques jaune verdâtres, précipitées au tannin et au carbonate de soude.

Jaune diamine N | Ce colorant, qui est le produit de copulation de l'éthoxybenzidine diazotée avec l'acide salicylique et le phénétol, a été découvert par Weinberg, en 1887. Il se teint sur coton avec addition de 5 $^0/_0$ de savon, et de 15 $^0/_0$ de phosphate de soude, et permet l'obtention de nuances allant du crème au jaune rougeâtre. Dans l'article rongeant, il donne de meilleurs résultats que la chrysamine ou les jaunes solides A et B. Sa solidité à la lumière et au lavage est bonne. Sur laine, il se teint sur bain renfermant 10 $^0/_0$ de sulfate de soude et 5 $^0/_0$ d'acétate d'ammonium, et fournit des nuances dont la solidité est beaucoup augmentée par un passage au sulfate de cuivre et au bichromate de potasse. Sur soie il se teint avec addition de 5 à 10 $^0/_0$ de sulfate de soude, et de 1 à 2 $^0/_0$ d'acide acétique. Il présente de l'intérêt sur mi-laine, et surtout sur mi-soie.

Jaune d'or diamine | Ce colorant, qui est la naphtaline disazophénétol β-disulfonate de soude, a été découvert par M. Hoffmann, en 1891. Il se teint sur coton, sur bain renfermant 5 $^0/_0$ de carbonate de soude, 15 $^0/_0$ de sulfate de soude, et 20 $^0/_0$ de sel marin. Il donne un jaune très vif, d'une bonne solidité à la lumière, ce qui le rend applicable à la teinture des nuances claires. Sur laine il se teint comme la thioflavine S et donne une teinte jaune d'or très intense, pouvant servir pour les laines à tricoter destinées à être lavées, ainsi que pour des articles devant être foulés légèrement. Sur soie, il se teint en bains renfermant de 5 à 10 $^0/_0$ de sulfate de soude, et de 4 à 10 $^0/_0$ d'acide acétique, et fournit un beau jaune d'or moyennement solide. Sur mi-soie, il fournit un jaune très pur, qu'on peut employer soit seul, soit nuancé. Sur mi-laine, il fournit également de beaux jaunes d'or vifs, faciles à ronger. Enfin, mis sous forme de laques, il peut être employé pour la coloration des papiers.

Jaune solide diamine A | Ce colorant se teint sur coton en bain renfermant 3 $^0/_0$ de sel marin, et donnent des teintures assez solides et unissant bien. Sur laine, il se teint avec 10 $^0/_0$ de sulfate de soude et 3 à 8 $^0/_0$ d'acide acétique, et fournit des teintes moins vives, mais plus solides que celles fournies par le jaune d'or diamine. Il peut, par suite, servir à la teinture de tissus laine devant être foulés énergiquement. Sur soie, il se teint comme le jaune d'or diamine, et donne des teintes très solides à l'eau bouillante. Sur mi-laine, il fournit des teintures jaunes susceptibles d'être rongées au sel d'étain, mais il présente le grave inconvénient de teindre le coton plus que la laine. Sur mi-soie, il est employé pour l'article double teinte, en raison de la qualité qu'il possède de laisser la soie presque incolore. Enfin, on l'emploie également sous forme de laques, pour la coloration des papiers. Il peut être copulé sur fibre avec divers diazoïques.

Jaune solide diamine ARR | Ce colorant se teint sur coton, au bouillon, avec addition de 10 à 15 $^0/_0$ de sel marin pour les nuances claires, et de 25 à 30 $^0/_0$ de sel marin pour les nuances foncées. Il peut aussi être teint avec du carbonate de soude en mélange avec des colorants qui nécessitent cette addition. Sa solidité est bonne, et il se laisse assez facilement ronger par la poudre de zinc. Sur mi laine on le teint avec addition de 40 grammes de sulfate de soude par litre de bain. Il couvre le coton davantage que la laine. Sur mi-soie, il se teint avec 2 $^0/_0$ de savon, 2 $^0/_0$ de phosphate de soude, et 5 grammes de sulfate de soude par litre de bain. Il teint également le coton plus que la soie.

Jaune solide diamine B | Ce colorant se teint sur coton en bain additionné de 5 $^0/_0$ de soude, et de 15 $^0/_0$ de sulfate de soude. Il fournit des teintures solides et unissant bien. Sur laine il se teint comme le jaune solide A, mais donne une nuance moins pure que celle fournie par ce colorant.

Sur soie, il se teint avec addition de 5 à 10 $^0/_0$ de sulfate de soude, et de 2 à 5 $^0/_0$ d'acide acétique, et fournit des teintures résistant à l'eau bouillante. Sur mi-laine, il teint le coton un peu plus que la laine, mais ne laisse pas celle-ci aussi incolore que la marque A. Il est d'une grande utilité comme élément jaune dans toutes les teintes composées. Enfin, sur mi-soie, il donne des teintes très conformes sur les deux fibres, et peut servir comme élément jaune dans la plupart des cas. Sa solidité est bonne.

Orangé diamine G | Ce colorant se teint sur coton comme le jaune solide A et fournit des teintures orangé jaunâtre, insensibles au cuivre. Sur laine, il se teint également comme le jaune solide A et fournit des teintes moins solides au foulon que ce dernier. Sur mi-laine et mi-soie, il se comporte comme le jaune solide A.

Orangés diamine GC et DC	Ces deux colorants se teignent sur coton en bain additionné de 1/2 à 1 gramme de carbonate de soude, et de 5 à 15 grammes de sulfate de soude, et fournissent des teintes solides, se laissant ronger relativement bien à la poudre de zinc. Sur mi-laine, il se teint avec addition de 20 grammes de sulfate de soude. Il teint le coton en nuances beaucoup plus intenses que la laine. Ce même phénomène se produit dans la teinture des tissus mi-soie. Mis sous iorme de laques, ces colorants peuvent servir à la coloration des papiers.
Orangé diamine B	Ce colorant se teint sur coton en bain additionné de 3 $^0/_0$ de soude et de 15 $^0/_0$ de sulfate de soude. Grâce à son grand pouvoir colorant, à la vivacité et à la solidité, à la lumière et au lavage des teintes qu'il fournit, ce colorant est très employé pour la production de teintes brun jaunâtre et brun cuir. Sur laine, il se teint sur bain additionné de 10 $^0/_0$ de sulfate de sulfate de soude et de 3 à 8 $^0/_0$ d'acide acétique, et donne des teintes très intéressantes. Il est également intéressant pour la teinture des mi-laines et la préparation des laques.
Roses diamine GD breveté BG breveté B extra	Ces colorants rendent de bons services pour la teinture, pour le mattage, pour l'impression en nuances claires, ainsi que comme addition aux différents rongeants pour couleurs d'alizarine, préparés avec des matières oxydantes Sur coton, ils se teignent au bouillon avec addition de 1/2 $^0/_0$ de soude, de 2 $^0/_0$ de savon et de 5 $^0/_0$ de sulfate de soude. Les teintes obtenues sont solides et très unies. Sur mi-soie, ils se teignent avec 2 1/2 $^0/_0$ de phosphate de soude, 2 $^0/_0$ de savon et 10 $^0/_0$ de sulfate de soude. Il couvre le coton plus que la soie. Sur laine, ils donnent en impression et en teinture. des nuances d'une bonne solidité au lavage et à la lumière. Ils se teignent sur laine avec addition de 10 $^0/_0$ de sulfate de soude et de 2 $^0/_0$ d'acide acétique. Ils peuvent être employés dans la fabrication des laques roses.
Ecarlate diamine HS	Ce colorant fournit sur mi-soie de magnifiques écarlates d'une bonne solidité.
Ecarlate diamine B	Ce colorant qui est obtenu en copulant la benzine diazotée avec le β-naphtol-p-disulfonique et le phénétol, a été découvert par Weinberg, en 1889. Dans sa teinture sur coton, on ajoute pour 10 litres de bain, 10 gr. de sulfate de soude, et 1/2 gr. d'huile pour rouge. Il donne des rouges unis peu solides aux acides, mais solides au lavage. Sur laine, il se teint avec 10 $^0/_0$ de sulfate de soude, 5 $^0/_0$ d'acétate d'ammonium, et 3 $^0/_0$ d'acide acétique, et trouve un grand emploi dans la teinture des laines devant être foulées en raison de la solidité des nuances qu'il fournit. Sur mi-laine, il teint la laine plus que le coton. Il peut être employé sous forme de laques pour la coloration des papiers.
Ecarlates diamines 3B et 5B	Ces colorants se distinguent du précédent par leur nuance plus bleuâtre.
Ecarlate brillant diamine S	Ce colorant se teint sur coton avec addition de 1 $^0/_0$ de carbonate de soude calciné, et de 5 à 10 $^0/_0$ de sulfate de soude calciné pour les nuances claires, et de 2 $^0/_0$ de carbonate de soude calciné et de 20 $^0/_0$ de sulfate de soude pour les nuances foncées. Ses teintures sur coton sont plus solides au lavage que celles des autres écarlates diamines, et sont d'une bonne solidité aux acides. Elles se laissent facilement ronger par le sel d'étain ou par la poudre de zinc. Sur mi-laine, ce produit se teint avec addition de 40 grammes de sulfate de soude par litre de bain. Il couvre très bien le coton. Nuancé avec l'orangé diamine DN, il donne des nuances conformes sur les deux fibres. Sur mi-soie, il donne des teintes très solides aux acides et couvrant très bien le coton. Sur laine, il se teint avec addition de 10 $^0/_0$ de sulfate de soude, et de 2 à 4 $^0/_0$ d'acide acétique, et fournit des teintures solides au foulon, à la lumière, au lavage et au soufre.
Rouge diamine NO	Ce colorant, obtenu en copulant l'éthoxybenzidine diazotée avec la β-naphtylamine sulfonique F et la β-naphtylamine sulfonique dite de Bronner, se teint sur coton sous addition de 5 $^0/_0$ de soude et de 15 $^0/_0$ de sulfate de soude. Les teintes obtenues sont sensibles aux acides, ce qui en limite l'emploi aux articles bon marché.
Rouges diamine 4B, 5B, 6B, D	Ces colorants s'emploient sur tous les genres de tissus pour faire des rouges écarlates et des bordeaux vifs. Ils peuvent être rongés au sel d'étain.
Rouge diamine 10B	Ce colorant se teint sur coton sous addition de 2 $^0/_0$ de carbonate de soude, et de 20 $^0/_0$ de sulfate de soude. Sa solidité au lavage est bonne. Il est assez sensible aux acides et se ronge facilement. Il est intéressant pour la teinture de la mi-laine et de la mi-soie.
Rouge solide diamine F	Ce colorant, obtenu par copulation en bain acide du diazo de benzidine avec l'acide salicylique et l'acide γ-amidonaphtol sulfonique, se teint sur coton comme le rouge diamine NO, et donne des nuances plus solides à la lumière que celles que fournissent les autres rouges directs. Sur laine, il se teint avec addition de 1 à 20 $^0/_0$ de sulfate de soude, et peut servir après traitement pour le fluorure de chrome ou le bichromate de potasse comme substitut de l'alizarine. Sur mi-laine, il couvre le coton sensiblement plus que la laine, et convient fort bien pour la teinture en rouge foncé ou en nuances bordeaux.

	On l'emploie souvent aussi en combinaison avec le rouge diamine 10B. Sur soie, il se teint avec addition de 5 à 10 $^0/_0$ de sulfate de soude et de 1 à 2 $^0/_0$ d'acide acétique, et fournit de belles teintes rouge foncé. Enfin, sur mi-soie, il fournit également de beaux rouges d'une bonne solidité.
Bordeaux diamine B	Ce colorant se teint comme le rouge solide diamine F. Sur coton, il trouve un grand emploi dans la production de nuances composées. Sur laine, il est utilisé comme rouge solide au foulon. Sur mi-laine et mi-soie, il est employé pour l'obtention de rouges foncés et de bordeaux foncés. Il teint le coton plus que la laine et laisse la soie intacte.
Bordeaux diamine S	Ce colorant se teint comme le précédent. Il est plus solide aux acides et moins solide à la lumière et au lavage que le Bordeaux diamine B.
Rouge oxydiamine S	Ce colorant teint le coton, sous addition de 1/2 $^0/_0$ de carbonate de soude, et de 10 à 30 $^0/_0$ de sulfate de soude. Ses teintures sont très solides aux acides. Sur mi-soie et mi-laine, il fournit de beaux rouges vifs. Il teint le coton plus que la soie.
Violet oxydiamine B	Ce colorant teint le coton, sous addition de 2 $^0/_0$ de carbonate de soude, et de 10 à 20 $^0/_0$ de sulfate de soude. Sa solidité aux acides est bonne et il se laisse facilement ronger. Employé sur mi-laine et sur mi-soie, il teint la laine et la soie en nuances un peu plus rougeâtres que le coton. On peut éviter cet inconvénient par nuançage au violet Formyl.
Violet diamine N	Ce colorant, qui est obtenu en combinant la benzidine diazotée avec le γ-amidonaphtolsulfonique en solution acide, se teint sur coton en bain renfermant 5 $^0/_0$ de soude, et de 15 à 20 $^0/_0$ de sulfate de soude. En raison de sa solidité à la lumière, il est très employé pour l'obtention de violets et d'héliotropes sur pièces. Sur laine, il se teint comme le rouge solide diamine F, et est employé comme fond sous indigo, en raison de sa bonne solidité à la lumière. Sur soie, il se teint comme le rouge solide diamine F. Sur mi-soie, il s'emploie comme fond sous violet. Enfin, sur mi-laine, il couvre le coton plus que la laine, se distingue par sa bonne résistance à la lumière, et convient pour la teinture en violet rougeâtre et en bordeaux bleuâtre.
Bleu diamine 3R	Ce colorant, qui est l'éthoxybendizine disazo 1,4 naphtolsulfacide, a été découvert par A. Weinberg, en 1887. Il se teint sur laine avec addition de 10 $^0/_0$ de sulfate de soude, et de 5 $^0/_0$ d'acide acétique ou de 10 $^0/_0$ de sulfate de soude et de 5 $^0/_0$ d'acétate d'ammonium pour les nuances claires, et de 10 $^0/_0$ de sulfate de soude et de 5 $^0/_0$ d'acide acétique pour les nuances foncées, et peut être employé pour les articles qui doivent être foulés légèrement, et pour ceux qui demandent une bonne solidité au lavage, mais pour lesquels la solidité à la lumière ne joue pas de rôle important. Les teintes, traitées au sulfate de cuivre, sont très solides à la lumière. Sur coton, il se teint avec addition de 20 $^0/_0$ de sel marin ou de sulfate de soude, et est employé en raison de sa vivacité pour l'obtention de marines bon marché. Sur soie, il se teint comme la thioflavine S. Sur mi-soie, il donne un bleu rougeâtre couvrant bien, plus rougeâtre sur le coton que sur la soie, et peut servir pour l'obtention de violets et de prunes foncés. Enfin, sur mi-laine, il convient pour la teinture en bleu rougeâtres corsés, surtout en combinaison avec le bleu Lanacyle 2 B. Il teint la laine et le coton en nuances différentes.
Bleu diamine BX	Ce bleu qui est obtenu en copulant le diazo de tolidine avec l'α naphtol sulfonique et l'acide amidonaphtol sulfonique H, se teint comme le bleu diamine 3R. Sur coton, il est employé pour produire des bleus marines vifs et des nuances indigo foncé. Sur laine et mi-laine, il sert aux mêmes emplois que le bleu diamine 3R. Sur mi-soie, il donne un bleu bien nourri.
Bleu diamine 2B	Ce bleu, qui est obtenu en copulant le diazo de benzidine avec l'amidonaphtol disulfonique H, se teint sur coton avec addition de 20 $^0/_0$ de sel marin ou de sulfate de soude, ou de 5 $^0/_0$ de soude et de 15 $^0/_0$ de sulfate de soude. Il donne des nuances plus verdâtres que le bleu diamine BX. Diazoté et copulé sur fibre avec le « nitrazol C » (diazo de paranitraniline C), il fournit des gris solides au lavage. Sur laine, il se teint d'une façon identique au bleu diamine 3R, et est employé aux mêmes usages. Sur mi-laine et mi-soie, il teint le coton plus que la laine ou la soie, et donne de bons résultats pour l'article double teinte.
Bleu diamine 3B	Ce bleu, qui est obtenu en copulant le diazo de tolidine avec l'amidonaphtol disulfonique H, fournit des teintures un peu plus vives que le Bleu diamine 2B. Il se teint par les mêmes procédés que ce dernier et a les mêmes emplois.
Bleu diamine BG	Ce produit, employé sur mi-laine ou mi-soie, couvre le coton bien mieux que la soie, et sert à produire des bleus marines vifs en combinaison avec des bleus acides.
Bleu diamine CB	Ce colorant donne une nuance un peu plus terne que le bleu pur diamine, et colore un peu plus la soie.
Bleu diamine RW	Ce produit se teint comme le bleu diamine 3R. Ses teintures sur coton et sur laine, traitées par le sulfate de cuivre, sont plus solides à la lumière que l'indigo, et conservent cette solidité, même après plusieurs lavages au savon. Sur mi-laine, il

	couvre mieux le coton que la laine et s'emploie en combinaison avec le Bleu Lanacyle ou le vert foulon brillant, pour faire des bleus vifs. Sur mi-soie, il fournit un bleu vif et laisse la soie légèrement plus claire que le coton.
Bleu pur diamine	Ce colorant, qui est obtenu en copulant le diazo de dianisidine avec l'acide amidonaphtoldisulfonique H, se teint comme le bleu diamine 3R, et a les mêmes emplois que ce colorant. Sa nuance est très pure et très vive, sa solidité est généralement bonne.
Bleu pur diamine FF	Ce colorant se teint comme le précédent et a les mêmes emplois. Ses teintures sont un peu plus vives et légèrement plus solides à la lumière. Traitées par le sulfate de cuivre, ses teintures sur coton verdissent et deviennent très solides à la lumière.
Bleu brillant diamine G	Ce colorant se teint sur coton avec addition de 15 à 20 % de sel marin, et donne des teintes plus faciles à ronger et plus vives, plus pleines et plus verdâtres que celles des bleus purs diamines. Sur laine, il se teint comme le bleu pur diamine, et a les mêmes emplois que ce colorant. Sur mi-laine, il sert à la teinture en bleu moyen et au nuançage des bleus marine foncés. Sur mi-soie, il teint la soie en nuances plus rouges que le coton et fournit un bleu rougeâtre pur, couvrant très bien.
Bleus nouveaux diamine R et G	Ces bleus se teignent sur coton avec addition de 5 % de soude et de 15 % de sulfate de soude (ou de 20 % de sel marin). Les teintures obtenues sont moins vives, mais plus solides au lavage et à la lumière que celles des autres bleus diamines. Sur laine, ils se teignent comme le bleu diamine 3 R et fournissent des teintures très solides à la lumière.
Bleu immédiat C	Ce colorant se teint sur bain renfermant pour 800 litres d'eau, 3 à 6 kilogrammes de sulfure de sodium, 1 à 2 kilogrammes de soude caustique, 5 à 10 kilogrammes de bleu immédiat et 5 à 10 kilogrammes de sel marin. On teint pendant 3/4 d'heures au bouillon, puis on lève le coton, on le laisse égoutter, on l'essore et on le vaporise. Les teintes obtenues sont bien solides. On les emploie pour fonds sur coton que l'on ronge par impression d'un mélange de 6000 grammes d'épaississant de gomme, 1/1 de 3000 grammes de chlorate de soude, de 2175 grammes d'acide tartrique, de 1275 grammes de ferrocyanure de potassium, et de 2550 centimètres cubes d'eau. Si l'on veut obtenir des enlevages colorés, on ajoute à ce mélange du jaune solide A ou B, de l'orange diamine DC, de la catéchine diamine B ou G, du rose diamine BD ou GD.
Bleu diaminéral R	Ce colorant se teint sur coton avec addition de 1 à 2 grammes de carbonate de soude, et de 10 à 30 grammes de sulfate de soude, et donne des bleus foncés d'une bonne solidité et facile à ronger. Traitées par le sulfate de cuivre et le bichromate de potasse, ces teintures prennent une solidité comparable à celle des teintures diazotées. Sur mi-laine et mi-soie, il teint principalement le coton.
Bleu acier diamine L	Ce colorant se teint sur coton avec 2 % de carbonate de potasse, et 10 à 30 % de sulfate de soude. Il fournit des teintes bleu verdâtre résistant au fer chaud. Sur milaine, il se teint avec addition de 20 grammes de sulfate de soude par litre de bain, et donne des teintes plus nourries sur coton que sur laine. Sur mi-soie, il se teint au bouillon avec addition de 5 % de savon et de 10 % de sulfate de soude, et donne un beau bleu vif uniforme. Enfin, sur laine et soie, il se teint au bouillon avec addition de 10 % de sulfate de soude et de 2 % d'acide acétique, et donne des teintes remarquablement solides au lavage et au soufre. Ils se laissent facilement ronger.
Bleus foncés diamine B et R	Ces colorants se teignent sur coton au bouillon avec addition de 1 % de carbonate de soude et de 5 à 20 % de sulfate de soude. Les teintes obtenues sont d'une bonne solidité et se laissent facilement ronger. Sur mi-laine, ils se teignent avec addition de 20 gr. de sulfate de soude calciné par litre de bain, et colorent plus le coton que la laine. Sur mi-soie, la marque B teint le coton et la soie en nuances uniformes, la marque R, par contre, laisse la soie presque incolore.
Bleus diaminogènes BB et G	Ces colorants sont surtout intéressants comme colorants diazotables. Ils peuvent être employés seuls ou combinés au bleu azo diamine R. Sur coton, ils se teignent avec addition de 1/2 % de soude et de 20 à 30 % de sulfate de soude. On développe après teinture en β-naphtol. Les teintes obtenues sont très solides. Sur soie, les bleus diaminogènes fournissent de beaux bleus qui, tissés avec de la soie grège, peuvent être décreusés après tissage.
Bleu azo diamine R	Ce bleu, intéressant surtout comme colorant diazotable, est employé seul ou en combinaison avec le bleu diaminogène BB. Il donne de bons résultats avec plusieurs développeurs, et notamment avec le β-naphtol, la naphtylamine éther N, et le développeur AD.
Verts diamine B et G	Ces colorants se teignent sur coton avec addition de 20 % de sulfate de soude ou de sel marin, et fournissent des teintes vives et fort intéressantes en raison du petit nombre de verts substantifs connus. Sur laine, ils se teignent avec addition de 10 à 20 % de sulfate de soude et de 1 à 3 % d'acide acétique, et fournissent des teintes relativement solides à la lumière et au foulon et susceptibles d'être rongées à l'étain.

	Sur mi-laine, ils teignent la laine et le coton en nuances uniformes. Sur mi-soie, ils fournissent des teintes vertes d'une bonne solidité, très employées pour fonds.
Vert noir diamine N	Ce colorant se teint sur coton avec addition de 10 à 20 $^0/_0$ de sulfate de soude. Les teintes obtenues sont très solides au lavage et à la lumière. Appliqué sur mi-laine, il présente l'avantage de colorer uniformément la laine et le coton.
Noir bleu diamine E	Ce colorant, qui est obtenu en combinant le diazo de benzidine avec l'acide β-naphtol-disulfonique et l'acide γ-amidonaphtoldisulfonique, se teint sur coton avec addition de 5 $^0/_0$ de soude et de 15 à 20 $^0/_0$ de sulfate de soude, et fournit des teintures susceptibles d'être diazotées et copulées sur fibre, avec le β-naphtol, la naphtylamine éther, les développeurs AN et AD, la résorcine, etc. Les teintes obtenues sont des bleus foncés très solides au lavage.
Noir bleu diamine R	Ce colorant se teint sur coton au bouillon avec addition de 2 grammes de carbonate de soude et de 10 grammes de sulfate de soude par litre de bain. Les teintures sont d'une solidité comparable à celles que fournit le bleu diamine BX. Elles se laissent facilement ronger par l'hydrosulfite.
Noir diamine RO	Ce colorant, qui est obtenu en copulant le diazo de benzidine avec l'acide γ-amidonaphtolsulfonique, se teint sur coton avec addition de 5 $^0/_0$ de soude, et de 15 $^0/_0$ de sulfate de soude, et fournit des teintures très solides et susceptibles d'être diazotées.
Noir diamine BO	Ce colorant, qui est obtenu en copulant le diazo d'éthoxybenzidine avec l'acide γ-amidonaphtolsulfonique, se teint sur coton à la manière de noir diamine RO, et fournit des teintes très solides, susceptibles d'être diazotées.
Noir diamine BH	Ce produit, qui est obtenu en copulant le diazo de benzidine avec l'acide γ-amidonaphtolsulfonique et l'acide amidonaphtoldisulfonique H, se teint comme le noir bleu diamine E. Sur coton il fournit des nuances plus brillantes et presque aussi solides que les marques RO et BO et donne, par diazotage et développement sur fibre, des bleus et des noirs plus vifs que les marques RO et BO. Sur laine, il est employé pour des articles devant être légèrement foulés, et surtout pour des gris et des teintes mates sur laine peignée.
Noir diamine ML	Ce colorant se teint de la même façon que la marque BH et a les mêmes applications. Sés teintures sur coton sont plus verdâtres que celles des autres noirs diamines, et sont très solides au fer chaud.
Noirs oxydiamine N, SOOO, A, D	Ces colorants se teignent sur coton avec addition de 5 $^0/_0$ de soude, et de 15 $^0/_0$ de sulfate de soude. La vivacité des teintes augmente par passage en un bain renfermant, pour 110 litres d'eau, 400 grammes de savon et 200 grammes d'huile d'olive. Les teintes fournies pour les marques N et SOOO sont solides, les teintes fournies pour les marques A et D le sont un peu moins à la lumière. Sur mi-laine, ils se teignent avec addition de 20 grammes de sulfate de soude et donnent des noirs bien résistants aux acides et couvrant bien. Sur mi-soie, ils donnent des teintes uniformes nourries et bon marché.
Noirs jais diamine **SS** — OO — RB	Ces colorants se teignent sur coton avec addition de 5 $^0/_0$ de soude et de 15 $^0/_0$ à 20 $^0/_0$ de sulfate de soude, et donnent, par teinture directe, un noir foncé, sensiblement plus solide à la lumière que les noirs oxydiamines et peuvent être appliqués à la production de noirs, de bruns et de bleus foncés. Traitées par le bichromate, les teintes fournies par ces colorants deviennent extrêmement solides La marque SS a une grande importance comme colorant diazotable. Sur laine, mi-laine et mi-soie, ils se teignent comme les noirs oxydiamines, et ont les mêmes applications.
Bleu noir diamine	Ce colorant se teint comme les noirs oxydiamines et a les mêmes applications. Ses teintures sur coton sont plus bleues et plus solides à la lumière que celles fournies par le noir jais diamine SS, ce qui en fait un excellent produit pour nuancer et foncer.
Gris diamine G	Ce colorant est intéressant sur coton et sur mi-soie. Il se teint sur coton avec addition de 1 $^0/_0$ de soude, de 2 $^0/_0$ de savon, et de 5 $^0/_0$ de sel marin pour les nuances claires et de 2 $^0/_0$ de soude et de 10 $^0/_0$ de sel marin pour les nuances foncées. Les teintes obtenues sont faciles à ronger au zinc ou à l'étain.
Noir azo diamine B	Ce colorant se teint sur coton avec addition de 1 gramme de soude, et de 20 grammes de sulfate de soude par litre de bain, et fournit des teintures d'une bonne solidité.
Noir béta diamine B	Ce colorant est surtout intéressant comme colorant diazotable. Il se teint en additionnant le bain de 2 grammes de carbonate de soude et de 20 grammes de sulfate de soude. Les teintures obtenues fournissent par passage en β-naphtol un noir noir très solide, par passage en α-naphtol un noir plus verdâtre, par passage en naphtylamine éther N un noir violacé, par passage en résorcine, un noir plus verdâtre et moins solide que les précédents.
Noirs diaminéral B, 3B, 6B	Ces colorants se teignent sur coton en bain additionné de 2 $^0/_0$ de carbonate de soude et de 20 $^0/_0$ de sulfate de soude. Après teinture, on traite avec 2 $^0/_0$ de bichromate

	de potasse, 2 $^0/_0$ de sulfate de cuivre, et 1 $^0/_0$ d'acide acétique. Les teintes obtenues sont solides.
Noirs immédiats FF extra, V extra, G extra	Ces noirs sont très intéressants pour la teinture directe du coton, et fournissent des teintes plus nourries et plus pleines que celles fournies par le noir d'oxydation. Ils sont également très employés en impression.
Noirs mi-laine A. S. P. BG	De ces quatre colorants très employés pour la teinture de la mi-laine, la marque S est la plus importante et fournit des teintes très nourries et très solides à la lumière. La marque S est également employée sur mi-soie.
Bruns pour coton AZ et N	Ces colorants se teignent sur coton en bain additionné de 10 $^0/_0$ de sulfate de soude ou de sel marin, sur laine en bain additionné de 10 $^0/_0$ de sulfate de soude seul, ou mélangé à 5 $^0/_0$ d'acide acétique. Les teintes sur coton sont vives et pleines, et par suite très recherchées.
Brun diamine 3G	Ce colorant se teint sur coton avec addition de 3 $^0/_0$ de soude et de 15 $^0/_0$ de sulfate de soude, donne des teintures relativement solides au lavage et à la lumière et possède un reflet plein, jaunâtre très recherché. Sur laine, il se teint avec addition de 10 $^0/_0$ de sulfate de soude et de 3 à 8 $^0/_0$ d'acide acétique, et donne des teintures brun jaunâtres, très solides au lavage. Il est intéressant sur mi-laine et mi-soie.
Brun diamine V	Ce colorant, qui est obtenu en copulant le diazo de benzidine avec l'acide γ-amidonaphtolsulfonique et la m-phénylène diamine, se teint sur coton avec addition de 5 $^0/_0$ de soude et de 15 $^0/_0$ de sulfate de soude, et donne des teintures très solides au lavage et susceptibles d'être diazotées et développées sur fibre. Sur laine, il se teint sur bain additionné de 10 $^0/_0$ de sulfate de soude et de 1 à 3 $^0/_0$ d'acide acétique, et fournit des teintes inférieures comme unisson à celles que fournissent les bruns diamine M et B.
Bruns diamine M et B	Ces colorants se teignent comme le brun diamine V et fournissent des teintes susceptibles d'être diazotées et développées sur fibre, et dont la solidité augmente par passage en sulfate de cuivre et bichromate de potasse.
Brun diamine S	Ce colorant se teint sur coton avec addition de 1 à 2 $^0/_0$ de carbonate de soude et de 5 à 20 $^0/_0$ de sulfate de soude, et fournit des teintures plus bleuâtres que celles fournies par le bleu diamine V et susceptibles d'être diazotées.
Bronze diamine G	Ce colorant, obtenu en copulant le diazo de tolidine avec l'acide salicylique et le diazo d'acide H copulé à la métaphénylènediamine, a été découvert par M. Hoffmann et C. Krohn, en 1891. Il se teint sur coton avec addition de 5 $^0/_0$ de soude et de 15 $^0/_0$ de sutfate de soude, et fournit des nuances dont le fluorure de chrome augmente beaucoup la solidité. Sur laine, il se teint en bain additionné de 5 $^0/_0$ d'acétate d'ammonium pour les nuances claires, et de 10 $^0/_0$ de sulfate de soude et de 3 $^0/_0$ d'acide acétique pour les nuances foncées, et donne des teintures qui ne peuvent être recommandées que pour des articles devant être légèrement foulés. Sur mi-soie, il fournit un beau bronze nourri.
Brun oxydiamine G	Ce colorant se teint sur coton en bain additionné de 1 à 2 $^0/_0$ de carbonate de soude et de 10 à 20 $^0/_0$ de sulfate de soude, et donne des teintes d'une bonne solidité et susceptibles d'être diazotées. Sur mi-laine, il se teint avec addition de 40 grammes de sulfate de soude par litre de bain. Sur mi-soie, avec addition de 2 grammes de savon, de 3 grammes de phosphate de soude et de 20 grammes de sel marin par litre de bain.
Brun diaminéral G	Ce colorant intéressant sur mi-soie et mi-laine, et principalement sur coton, se teint sur ce textile en bain additionné de 10 à 20 $^0/_0$ de sulfate de soude. Après teinture, on passe en bain renfermant 2 $^0/_0$ de bichromate de potasse, 2 $^0/_0$ de sulfate de cuivre et 3 $^0/_0$ d'acide acétique. Les teintes obtenues sont solides, nourries et ont un beau reflet jaunâtre.
Bruns nitrazol diamine G, B, RD, BD, T	De ces cinq bruns, seules, les marques RD et BD ont une importence réelle comme colorants directs, mais leur principal emploi est celui de colorants développables en diazo La teinture s'en fait sur coton avec addition de 2 $^0/_0$ de carbonate et de 20 $^0/_0$ de sulfate de soude On développe ces teintures en les passaut en bain de nitrazol C (paranitraniline diazotée stable), et on réalise ainsi des bruns d'une très bonne solidité, et par suite fort intéressants.
Brun immédiat et Brun immédiat B	Ces bruns intéressants en teintures directes, le sont surtout après passage en diazo de paranitraniline C. Ce passage a pour effet de foncer et de jaunir considérablement les teintes qu'ils fournissent.
Catéchines diamines G et B	Ces deux colorants se teignent sur coton en bains additionnés de 1 à 2 $^0/_0$ de carbonate de soude et de 5 à 20 $^0/_0$ de sulfate de soude et fournissent des teintes unissant bien et bien solides au foulon. Sur mi-laine, ils possèdent l'excellente qualité de teindre le coton plus que la soie et sont employéa pour produire des nuances modes.

Cachou diamine	Ce colorant, qui est obtenu en copulant le diazo de naphtylène diamine avec l'acide α-naphtylaminedisulfonique, n'a d'intérêt que pour le diazotage et le développement sur fibre. Copulé avec le β-naphtol, il donne un noir bleu. Avec les développeurs AN et AD, il fournit des bruns grisâtres.
Diaminogènes extra et B	Ces colorants, comme le précédent, se teignent sur coton au bouillon additionné de 2 % de soude, et de 20 % de sulfate de soude. Ils peuvent être employés pour la production directe de bleus foncés grisâtres sur coton, mais ils sont surtout intéressants comme colorants diazotables. Diazotés et copulés avec le β-naphtol, la naphtylamine éther ou les développeurs AD et AN, ils fournissent en effet des bleus marine pleins d'intérêt.

2° Couleurs acides

1° *Couleurs anthracène acides.* — Ces couleurs permettent d'obtenir des nuances solides en un seul bain et de réaliser ainsi une économie de temps et de chauffage tout en ayant des laines se prêtant mieux à la filature. La teinture s'en opère en bain renfermant 10 % de sulfate de soude et de 1 à 5 % d'acide acétique, puis en passant en bain renfermant 1 1/2 % de bichromate de potasse. Les principales marques de ces colorants sont les jaunes anthracènes acides GG BN, C et R, les bruns anthracènes acides G, R, B, N, et SW et les noirs anthracènes acides LW, SW et ST.

Tous ces colorants sont très solides et supportent très bien le foulon.

2° *Jaunes indiens* (G et R), *Jaune foulon* O, *Orangés* (GG, II, IV, Crocéine EN) *Crocéines brillantes* (M, R, B, 2 B, 3 B, 5 B, 7 B et 9 B), *Crocéine* AZ, *Ecarlate* B, *Cochenilles brillantes* (2 R et 4 R), *Rouge* I (Roccelline), *Ponceaux* (brillant 4R et en cristaux 6R), *Rouge rubis*, *Rouge azoïque* A, *Azo orseille* BB, *Orseille brillante* C, *Amarante*, *Amarante* B, *Verts acides*, (JJ extra concentré, B extra concentré, BN solide), *Bleus alcalins* (6B et 3R) *Cyanol extra*, *Bleus* (F, S, BS, soluble pur, RRS, solide 6 G, solide 3 R, solide R) ; *Violets* (Formyle, S 4 B Alcalin CA) ; *Gris* (d'argent N, d'aniline B, d'aniline R solide S) ; *Nigrosines* (à l'eau et à l'alcool) ; *Noirs* (naphtol 12 B, bleu naphtol R, bleu naphtyl N, naphtol G, naphtylamine 4 B, *Eosines* (JJF et 10 B), *Erythrosines* (extra S, DS, B), *Rose Bengale extra* N.

Tous ces colorants peuvent être employés en teinture et en impression sur laine et soie.

Sur laine, ils se teignent en général en bain renfermant pour 100 kilogrammes de laine, 10 kilogrammes de sulfate de soude et 4 kilogrammes d'acide sulfurique. La durée de la teinture est d'une heure. Toutefois, certaines d'entre elles demandent des procédés de teinture différents ; ce sont : le noir bleu naphtyle qui se teint au bouillon avec addition de 10 kilogrammes de sulfate de soude et de 5 à 6 kilogrammes d'acide acétique, les bleus alcalins qui se teignent pendant une demi-heure au bouillon avec addition de 2 kilogrammes de borax, rinçage, et passage en bain tiède acidulé à l'acide sulfurique et les phtaléines qui se teignent pendant une demi heure à 1 heure à environ 80°C. avec addition d'environ 10 kilogrammes d'acide acétique... Sur soie, le jaune anthracène C, le vert naphtol B, le noir naphtol 12B, le noir bleu naphtyl N, les noirs naphtylamine, le rose bengale, les érythrosines et les éosines se teignent sur bain de savon coupé à l'acide acétique ; le violet alcalin C se teint en bain de savon de grès et est développé à l'acide sulfurique à tiède ; les bleus alcalins sont teints avec addition de 2 % de carbonate de soude et de 5 % de savon de Marseille et sont développés en bain tiède d'acide sulfurique et les autres colorants acides sont teints sur bain de savon coupé à l'acide sulfurique.

3° *Jaune acide* C, *Jaune solide* S, *Jaune Métanil*, *Jaune foulon* O, *Ponceaux* (FR, FRR, FRRR) *Rouge Naphtionique* V, *Rouge Naphtol* C, *Rouges pour laine* BS, *Rouge foulon* (G et R), *Lanafuchsines* SB et SG, *Fuchsine acide*. *Rhodamine* B, *Violet acide* 4RS, *Violets formyles* (6B, 8B, 10B) *Cyanols* (FF, NS, HCN, HCJ 3R), *Thiocarmin* R, *Bleus Lanacyle* (BB et R), *Bleu marine lanacyle* B, *Violet Lonayle* B, *Vert acide* SJ, *Noir naphtylamine* R, *Noir bleu Naphtyl* N.

Ces colorants se teignent sur laine pendant 3/4 d'heures en bain renfermant 10 % de sulfate de soude et 2 % d'acide acétique ou 2 % de bisulfate de soude. On entre la laine à 60°-70° C. Pour épuiser le bain on ajoute 4 à 5 % d'acide acétique ou 3 à 4 % de bisulfate de soude. Les quatre colorants du groupe lanacyle sont très intéressants pour la teinture de la laine peignée en bleu marine en raison de la bonne solidité de ses teintures à la lumière et au lavage. Quant aux noirs naphtylamine R et naphtol N, ils acquièrent par passage en sulfate de cuivre une remarquable solidité.

3° Couleurs basiques

Fuchsine gros cristaux, *Cerise* Ia, *Géranium* RN, *Violets méthyles* (6B et 4B), *Thioflavine* T, *Phosphine nouvelle* G, *Orangé au tannin* R, *Chrysoïdine* AG, *Bruns* Bismark (JJ et PS) *Safranines* (S 150 et 2GS) *Héliotrope* au tannin, Bleus *Méthylènes* nouveaux (NGG et N) *Naphtindone* BB, *Indazine* M, *Vert*, *Brillant cristaux* extra, *Vert solide cristaux* O.

Ces colorants se teignent sur laine en bain neutre ou légèrement acide — sur soie, sur bain de savon coupé à l'acide sulfurique, — sur coton au tannin émétique sur bain renfermant 1 à 2 % d'acide acétique et de 2 à 3 % d'alun — et sur jute en bain renfermant 3 % d'acide acétique.

(*A Suivre*).

SUR LA RECHERCHE ET LE DOSAGE DE L'ACIDE OXALIQUE DANS L'EAU OXYGÉNÉE

Par **M. D. A. Roche**

Bien que M. Arth dans le n° de juillet, puis M. Nicolle dans celui de septembre du *Moniteur scientifique* aient parlé de cette question, je crois devoir présenter les remarques suivantes :

En ce qui concerne la prétendue falsification de l'eau oxygénée par l'acide oxalique il est évident qu'aucun fabricant intelligent, fut-il malhonnête, ne voudrait l'employer ; en effet, indépendamment de la décomposition mutuelle de l'eau oxygénée et de l'acide oxalique dont M. Arth a fait mention, il faut remarquer que si l'eau est livrée à un acheteur qui ne contrôle pas les produits qu'il reçoit, il est bien plus simple et plus avantageux pour le fabricant malhonnête de la livrer à un titre inférieur à celui pour lequel elle est est vendue. Si, au contraire, l'acheteur titre l'eau oxygénée qui lui est livrée et que celle-ci contienne de l'acide oxalique il la considérera immédiatement comme suspecte car la fin de la réaction par le permanganate, perd toute netteté, même si l'eau ne contient que 2 grammes d'acide oxalique par litre, et *a fortiori*, si elle en contenait environ 11 grammes, c'est-à-dire la quantité correspondant à peu près à un volume d'oxygène actif (exactement 11,261 gr.).

Mais cela ne veut cependant pas dire que l'on n'ait pas à rechercher et à doser l'acide oxalique dans l'eau oxygénée, car les deux produits sont employés simultanément dans diverses opérations de blanchiment ; voici alors comment l'on doit opérer :

Recherche : si l'eau oxygénée est très fortement acide (plus de 5 grammes SO^4H^2 par litre) on la neutralise partiellement avec de l ammoniaque, ou du carbonate de soude puis on ajoute de l'acétate d'ammoniaque et enfin à la liqueur limpide quelques gouttes d'une solution de sulfate de calcium (ou d'acétate ou de chlorure de calcium *très dilués*, 0,2 à 0,3 %). S'il y a de l'acide oxalique, il se fait un trouble blanc.

Si l'acidité de l'eau est inférieure à 5 grammes SO^4H^2 par litre, il est inutile de neutraliser avant l'addition d'acétate d'ammoniaque ; si en même temps la quantité d'acide oxalique est supérieure à 1 ou 2 grammes par litre il est même inutile d'ajouter de l'acétate d'ammoniaque.

Ce procédé très simple est absolument sûr.

Dosage. — Bien que je ne l'aie pas vérifié, je crois que le procédé indiqué par M. Nicolle donnerait des résultats trop faibles car j'ai souvent observé que l'eau oxygénée en milieu ammoniacal détruit facilement des quantités notables d'acide oxalique, surtout à chaud, et *a priori*, je pense qu'il doit en être ainsi si l'ammoniaque est remplacé par de la soude ou de la potasse.

Quoiqu'il en soit, voici comment j'opère :

La prise d'essai, qui doit contenir de 1 à 2 décigrammes d'acide oxalique, est diluée à environ 200 centimètres cubes si elle est inférieure à ce volume ; l'acidité de la liqueur est amenée à correspondre à environ 2 grammes SO^4H^2 par litre par addition soit d'acide acétique, soit d'ammoniaque ; j'ajoute alors environ 2 grammes d'acétate d'ammoniaque, je porte à une douce ébullition et j'ajoute goutte à goutte, mais assez rapidement, un excès d'acétate de calcium en solution limpide ; je retire du feu et je laisse reposer deux ou trois heures ; le liquide clair est décanté sur un filtre plat et le précipité lavé par décantation comme dans le dosage classique de l'oxalate de calcium ; le filtre est ensuite arrosé avec 5 centimètres cubes d'acide sulfurique pur dilué à 100 centimètres cubes et chauffé à 70-80° ; le liquide qui filtre est reçu dans le vase ou la capsule contenant le précipité et le tout est ensuite chauffé à 70° ; puis titré au permanganate.

Les résultats sont bons, parfois un peu forts, mais le précipité retient facilement de l'eau oxygénée ou peut être un sel de peroxyde de calcium ; aussi, pour les dosages rigoureux, faut-il reprécipiter l'acide oxalique dans la liqueur sulfurique en opérant exactement comme je l'ai dit ci-dessus ; les résultats sont alors tout à fait bons, comme je l'ai reconnu par de nombreuses analyses de contrôle.

J'ajoute encore que l'eau oxygénée en quantité notable rend difficiles presque toutes les recherches et dosages que l'on peut avoir à effectuer en présence de ce corps, et en particulier le dosage de l'acide phosphorique.

Les chimistes doivent donc être mis en garde contre les grosses erreurs qui peuvent provenir de la présence de cet agent aujourd'hui très employé ; il faut donc, en sa présence, prendre de grandes précautions, et toutes les fois que cela est possible le détruire soit par un réducteur convenable, soit par évaporation en présence d'un alcali.

RÉSINES

Sur la térébenthine de l'Abies canadensis (Baume du Canada)

Par MM. A. Tschirch et Ed. Brüning.

(*Archiv. der Pharm.*, t. CCXXXVIII, p. 487-504 ; septembre 1900.)

Le baume du Canada découle de l'Abies Canadensis (L) Miller, qui croît dans le nord et le nord-ouest de l'Amérique jusqu'au 62° degré de latitude Nord. D'après des renseignements émanant de Carl Mohr, agent de la division des forêts du ministère de l'Agriculture des Etats-Unis, cet arbre se trouve principalement sur les plus hauts sommets des Monts Alleghanies, de la Géorgie au Canada.

Dans l'écorce de cet arbre, sous la couche de liège qui recouvre le tronc et les branches, se trouvent des cellules résineuses, qui contiennent le baume à l'état limpide. Pour le recueillir, on emploie dans le Bas-Canada une petite burette de fer, dont l'ouverture est terminée par un bec pointu et aiguisé. Le baume du Canada appartient ainsi, d'après la classification de Tschirch (*Die Harze und die Harzbehälter*, p. 268), à la catégorie des résines physiologiques, car il est excrété par l'arbre sans qu'aucune atteinte soit portée à ses tissus.

La récolte du Baume du Canada est ainsi très pénible ; dans la province de Québec, elle est faite principalement par des Indiens. Elle dure du commencement de juin à la fin d'août. Un arbre de belle venue ne fournit pas plus de 8 onces de baume, et un homme, dans une journée de travail, peut en récolter environ 1/2 gallon, soit 2 kilogrammes 1/4. Un arbre peut produire du baume pendant deux ans, puis il doit reposer pendant deux ou trois ans ; son rendement est ensuite plus faible. L'exportation du baume s'effectue par Montréal et Québec ; elle atteint 20 000 kilogrammes par an.

Bien qu'il fût depuis longtemps connu et employé par les indigènes, le baume du Canada a été décrit pour la première fois dans la relation de voyage de Marc Lescarbot (1606-1607), qui le trouva aussi beau que la térébenthine de Venise. Dans son « Histoire de la Nouvelle France » (1663), Boucher indique qu'il se trouve au Canada des sapins comme ceux de France, mais qui en diffèrent en ce que leur écorce contient des cavités remplies d'une gomme liquide aromatique, excellente pour soigner les blessures.

Le baume du Canada paraît n'avoir été introduit en Europe que vers le XVIIIe siècle. Il n'est pas mentionné dans l'ouvrage de Pomet (*Histoire générale des drogues*, 1735), mais il l'est dans celui de Lémery (*Dictionnaire universel des drogues simples*, 1748). En 1759, nous le trouvons taxé à Strasbourg, ce qui indique qu'il est devenu un article courant de pharmacie. Chose curieuse, à la même époque, il était à peine connu à Londres : il est possible qu'il passât d'abord par la France, le Canada ayant été français jusqu'en 1763. Il est cependant décrit par Lewis dans son *Traité de matière médicale* (1761).

Il n'a pas été fait jusqu'à présent d'étude systématique du baume du Canada.

Il a été analysé pour la première fois par Bonastre (1825), qui y trouva 18,6 $^0/_0$ d'huile essentielle, 46 $^0/_0$ d'une résine facilement soluble dans l'alcool, 33 $^0/_0$ d'une sous-résine difficilement soluble, un peu de caoutchouc, une matière extractive amère, et des traces d'acide acétique.

Unverdorben (*Ann. de Pogg.*, t. XI, p. 27 ; 1827) a étudié aussi ce baume, qu'il a trouvé analogue à la térébenthine de Venise, mais sans pouvoir y déceler d'acide succinique.

Cailliot (*Thèse Strabourg*, 1830) en a extrait une matière cristallisée, l'abiétine, mais il ne l'a point analysée.

Flückiger (*Pharm. Journ.*, t. VIII, p. 813 ; 1878) n'a trouvé dans le baume du Canada aucune substance cristallisable ; il lui attribue la composition suivante : 24 $^0/_0$ d'huile essentielle, 59,8 $^0/_0$ de résine soluble dans l'alcool, 16,2 $^0/_0$ de résine insoluble dans l'alcool, mais soluble dans l'éther ; ces deux résines rougissent le tournesol.

Wirzen (*De balsamis et præsertim de Balsamo Canadense, Helsingfors*, 1849) y trouva 16 $^0/_0$ d'essence et trois acides amorphes, dont l'un possède la composition de l'acide abiétique.

Matière première

La matière employée dans ces recherches nous a été fournie par la maison C. Haaf, de Berne. Elle était parfaitement limpide, d'une couleur jaune clair tirant sur le vert, faiblement fluorescente. Son goût était amer, son odeur aromatique et agréable, sa consistance était celle d'un liquide épais. Sa solution alcoolique rougissait faiblement le tournesol. L'éther, l'alcool amylique, la benzine, le chloroforme, l'essence de térébenthine, le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone, le toluène dissolvent complètement le baume, tandis qu'il n'est que partiellement soluble dans l'alcool éthylique et méthylique, l'acétone, l'acide acétique, l'éther acétique, l'éther de pétrole, dans lesquels il laisse un résidu blanc. Il est insoluble dans l'eau, même à chaud, mais il lui donne un goût faiblement amer. Exposé à l'air, il se dessèche lentement en donnant un vernis transparent, complètement incristallisable.

La recherche du méthoxyle par la méthode de Zeisel n'a donné aucun résultat.

Indices d'acide et de saponification. — L'indice d'acide a été déterminé par voie directe et indirecte, l'indice de saponification à froid et à chaud. Les résultats ont été rapportés par le calcul à un gramme de substance.

On a employé comme indicateur la phtaléine du phénol, comme dissolvant l'alcool à 96°, comme liqueurs titrées la potasse alcoolique N/2 et l'acide sulfurique aqueux N/2. Les indices ont été obtenus en multipliant par 28 le nombre de centimètres cubes de potasse N/2 employés pour un gramme de matière.

Les déterminations ont été conduites comme il a été dit à propos de la térébenthine de Venise (voir *Moniteur scientifique*, janvier 1901, p. 42.)

INDICE D'ACIDE

Poids de térébenthine (grammes)	Volumes de potasse N/2 (centimètres cubes)		Indice d'acide	Observations
	observé	rapporté à 1 gramme		
1,022	3,0	2,935	82,18	Titrage direct
0,987	3,0	3,029	84,81	id.
1,073	3,3	3,075	86,10	id.
1,022	3,1	3,033	84,92	Titrage indirect
1,490	4,5	3,020	84,56	id.
1,053	3,2	3,039	85,09	id.

INDICE DE SAPONIFICATION

Poids de térébenthine (grammes)	Durée de la digestion (heures)	Volumes de potasse N/2 (centimètres cubes)		Indice de saponification	Observations
		observé	rapporté à 1 gramme		
1,010	24	3,4	3,366	94,24	à froid
1,051	2 × 24	3,5	3,330	93,24	id.
1,049	3 × 24	3,5	3,334	93,35	id.
1,105	8 × 24	3,7	3,348	93,66	id.
1,106	1	4,0	3,616	101,24	à chaud
1,089	2	7,8	7,061	197,70	id.
1,276	4	9,0	7,053	197,48	id.
1,156	8	8,1	7,006	194,16	id.

L'indice d'acide du baume du Canada oscille ainsi entre 82,18 et 86,10. La saponification à chaud donne un indice sensiblement double.

La saponification à froid est terminée au bout de 24 heures, tandis que la saponification à chaud donne des nombres variables ; il est possible qu'une longue digestion à chaud donne lieu à une décomposition.

Distillation sèche. — On distille 130 grammes de baume dans une cornue tubulée munie d'un thermomètre. On recueille d'abord l'huile essentielle, dont l'odeur agréable rappelle non seulement celle de l'essence de térébenthine, mais encore celle de la mélisse et du citron, puis une huile épaisse, jaune, sentant l'acide acétique, passant ensuite au brun foncé et prenant une odeur empyreumatique. Dans la cornue restent environ 2 grammes de charbon. Les produits de la distillation sont dissous dans l'éther et agités deux fois avec une solution de carbonate de sodium à 5 $^0/_0$. Les liqueurs obtenues sont évaporées, débarrassées par filtration des particules de résine mises en liberté, et faiblement acidulées par l'acide sulfurique Les acides gras ainsi mis en liberté sont séparés par distillation dans un courant de vapeur d'eau, et l'on reconnaît dans le produit distillé la présence d'acide formique et d'acide acétique. La liqueur aqueuse acide, qui forme le résidu de cette distillation, est doucement évaporée à sec, reprise par l'alcool absolu, et débarrassée par filtration du sulfate de sodium insoluble. L'alcool est éliminé par distillation, et une partie du résidu est reprise par l'eau. Cette liqueur neutralisée donne toutes les réactions caractéristiques de l'acide succinique. Le reste du résidu est doucement chauffé entre deux verres de montre, et l'on voit se sublimer de fines aiguilles blanches, fondant à 184°,5, et donnant toutes les réactions de l'acide succinique. Faute d'une quantité suffisante, il n'a pas été possible de les analyser, mais les faits qui précèdent suffisent à montrer que le baume du Canada contient de l'acide succinique.

Principe amer. — Bonastre (1825) a déjà trouvé dans le baume du Canada une matière extractive amère Nous l'avons obtenue en traitant le baume par l'eau chaude, qui la dissout. Par concentration, le liquide aqueux ainsi obtenu laisse déposer une substance brune, insoluble. Le liquide, débarrassé de cette substance par filtration, possède un goût faiblement amer. Cependant, même après plusieurs mois de repos, il n'a pas été possible d'en extraire un corps cristallisé. Nous avons dû nous contenter d'essayer sur ce liquide les réactions connues des principes amers : celles du chlorure ferrique, de l'acétate de plomb, des tannins, ont donné des résultats positifs. La solution, chauffée avec de l'acide sulfurique étendu, n'a pas donné de glucose.

Méthode de recherche. — On a employé la même méthode qui a été déjà décrite pour les térébenthines du mélèze et du sapin blanc (*Moniteur scientifique*, janvier 1901, p. 41). Le baume a été dissous dans l'éther, et fractionné avec une solution aqueuse de carbonate d'ammonium à 1 $^0/_0$, puis avec une

solution de carbonate de sodium à 1 %, enfin avec des solutions de potasse caustique à 1 % et 1 ‰. Dans la solution éthérée, il reste dans ces conditions, avec l'huile essentielle, un corps indifférent vis à vis des alcalis. L'huile essentielle est éliminée par distillation dans un courant de vapeur d'eau ; le résidu résiste, même à chaud, à l'action de la potasse à 1 %, et présente ainsi le caractère fondamental des résines.

Cette méthode a été employée pour 3 kilogrammes de baume, que l'on a dissous par fractions de 500 grammes dans un égal volume d'éther.

Détail des recherches. — I. Acides résiniques.

A. — *Extraction par le carbonate d'ammonium. Acide canadinique.* — Pour épuiser 500 grammes de baume, il a fallu 13 extractions au carbonate d'ammonium, exigeant 2 litres de solution à 1 %. L'éther entraîné par ces extraits a été éliminé par évaporation au bain-marie, et le liquide filtré et refroidi a été acidulé par l'acide chlorhydrique versé en mince filet en agitant constamment. L'acide qu'il contient se sépare dès le début sous forme d'un précipité blanc volumineux. On le rassemble, on le débarrasse de l'eau mère, on le lave à l'eau distillée, pour le débarrasser de l'excès d'acide chlorhydrique et du chlorure d'ammonium, et on le sèche rapidement à froid, à l'abri de la lumière. L'acide ainsi séché forme environ 14 % du baume employé.

On a cherché à l'obtenir cristallisé par dissolution dans l'alcool méthylique froid, et repos de la solution obtenue. Le résultat a été négatif, il en a été de même avec d'autres dissolvants, par exemple des mélanges en diverses proportions d'éther et d'alcool, l'éther de pétrole, l'acide acétique, l'éther acétique, le chloroforme, la benzine, le toluène, la pyridine, etc.

Cet acide a été dissous dans l'alcool et traité par l'acétate de plomb en solution alcoolique, jusqu'à cessation de tout précipité. Le sel de plomb ainsi obtenu a été lavé, séché à l'abri de la lumière, et mis en suspension dans de l'alcool méthylique additionné d'acide sulfurique. L'acide s'y dissout, tandis que le plomb s'y précipite à l'état de sulfate. La solution alcoolique filtrée est versée dans de l'eau acidulée par de l'acide nitrique. L'acide ainsi séparé est rassemblé, séché, redissous dans l'éther, et agité avec une solution de carbonate de sodium.

Après plusieurs reprécipitations semblables, l'acide est complètement purifié et ne laisse plus de cendres : il est complètement soluble dans l'éther, les alcools éthylique, méthylique et amylique, l'acétone, la benzine, le chloroforme, l'acide acétique, l'éther acétique, l'essence de térébenthine, le tétrachlorure de carbone, le toluène, le sulfure de carbone ; il est insoluble dans l'eau et l'éther de pétrole.

Il fond à 135-136°. Sa solution alcoolique rougit faiblement le tournesol. Il n'agit pas sur la lumière polarisée.

Les réactions de la cholestérine, effectuées comme il est dit dans Tschirch (*Die Harze und die Harzbehälter*, p. 328-331), ont donné :

1° Réaction de Liebermann. Colorations successives : rouge, violet, bleu, brun clair, vert jaunâtre ;

2° Réaction de Salkowski et Hesse. Chloroforme : incolore. Acide sulfurique ; brun jaunâtre avec fluorescence. Gouttes incolores ;

3° Réaction de Mach. Coloration du résidu : vert olive violacé ;

4° Une nouvelle réaction de la cholestérine a été récemment indiquée par Tschugraeff (*Zeitschrift f. angew. Chem.*, 1900, n° 25) :

« La cholestérine est dissoute dans l'acide acétique, traitée par un excès de chlorure d'acétyle, et par quelques morceaux de zinc ; on chauffe 5 minutes, et l'on observe une coloration rouge ou rose, avec une fluorescence jaune verdâtre rappelant celle de l'éosine. Cette coloration peut être observée même dans des solutions très étendues de cholestérine (à 1/80 000) ».

Cette réaction a été essayée sur tous les corps étudiés par nous. Comme contrôle, nous lui avons soumis aussi la phytostérine de Tschirch. Celle-ci, comme tous les acides obtenus dans ces recherches, a donné la réaction de Tschugraeff, tandis que les résènes ne la donnent point. Elle constitue donc un bon moyen pour distinguer les acides résiniques des résènes.

Elle a été faite dans des verres à réaction avec 0,02 gr. de substance, et a donné :

	Couleur du liquide	Fluorescence	Couleur du liquide au bout de 2 heures.
Phytostérine	rouge rosé	jaune verdâtre	rouge sale, la fluorescence persiste
Acide canadinique	id	id.	id.

L'acide canadinique, desséché dans un exsiccateur sur de l'acide sulfurique concentré, a donné à l'analyse :

	1	2	3	moyenne
C	77,29	77,42	77,29	77,33
H	11,89	12,04	11,92	11,95

Le calcul donne :

	$C^{19}H^{34}O^2$	$C^{19}H^{36}O^2$	$C^{19}H^{38}O^2$	$C^{20}H^{36}O^2$	$C^{20}H^{38}O^2$
C.	77,55	77,02	76,51	77,92	77,41
H.	11,56	12,16	12,75	11,68	12,25

Formule admise : $C^{19}H^{34}O^2$.

La titration a donné :

Indice d'acide direct : 1 gramme = 6,851 cc. de potasse N/2. Indice d'acide : 191,82.

Saponification à froid : 1 gramme = 6,849 cc. de potasse N/2. Indice de saponification à froid : 191,77.

Saponification à chaud : 1 gramme = 6,850 cc. de potasse N/2. Indice de saponification à chaud : 191,80.

L'indice de saponification de l'acide canadinique ne diffère donc pas de son indice d'acide. Cet acide se comporte donc tout autrement que l'acide laricinolique, l'acide abiétolique et l'acide abiétinique.

On n'en a pas préparé de sels, mais on a déduit de la titration qui précède la composition du sel de potassium. Il en résulte en effet que 1 gramme d'acide fixe 0,1335 gr. de potassium. Calculé pour 1 gramme de $C^{19}H^{34}O^2$ donnant $C^{19}H^{33}KO^2$, 0,1326 gr. de potassium. L'acide canadinique est donc monobasique.

B. *Extraction par le carbonate de sodium. Acide canadolique.* — Après épuisement par le carbonate d'ammonium, la solution éthérée du baume a été fractionnée de la même façon par 2 litres environ de carbonate de sodium à 1 $^0/_0$. Dix-neuf extractions ont été nécessaires ; elles ont fourni un rendement de 50 $^0/_0$ du baume employé. A la limite des couches éthérée et aqueuse, il s'est séparé un dépôt blanc nuageux, qui a été mis de côté en vue de recherches postérieures.

Après ces extractions, il a été fait des lavages avec des solutions de potasse caustique à 1 $^0/_{00}$ et 1 $^0/_0$; mais ces solutions n'ont plus enlevé à la solution éthérée aucune matière acide. Le résidu a été lavé plusieurs fois à l'eau distillée, jusqu'à élimination complète de l'alcali.

L'acide brut extrait de la solution sodique est soluble dans les mêmes dissolvants que l'acide canadinique, et sa solution alcoolique possède une réaction acide.

Son titrage a donné :

Indice d'acide

Poids d'acide (grammes)	Volume de potasse N/2 (centimètres cubes)	Indice d'acide	Observations
1	3,625	101,5	Titrage direct
1	3,633	101,72	Moyenne :
1	3,602	100,85	101,45
1	3,634	101,75	

Indice de saponification

Poids d'acide (grammes)	Durée de la digestion (heures)	Volume de potasse N/2 (centimètres cubes)	Indice de saponification	Observations
1	24	6,270	175,56	à froid
1	2 × 24	6,224	174,27	Moyenne :
1	3 × 24	6,214	173,99	174,56
1	8 × 24	6,230	174,44	
1	1	6,222	174,21	à chaud
1	2	6,206	173,82	Moyenne :
1	4	6.198	173,54	173,88
1	8	6,212	173,93	

La saponification donne ainsi les mêmes résultats à froid et à chaud.

Il n'a pas été possible d'obtenir cet acide sous forme cristallisée, même en employant les dissolvants les plus variés. On a essayé aussi de le dédoubler au moyen d'une solution alcoolique d'acétate de plomb. La majeure partie est précipitable par le plomb, mais sans donner de produit cristallisable ; le reste se trouve dans la liqueur filtrée à l'état de sel de plomb soluble, comme on peut s'en assurer de la façon suivante. Une partie de cette liqueur filtrée, ne précipitant plus par l'acétate de plomb, a été versée dans de l'eau non acidulée : elle y a donné un précipité blanc que l'on a recueilli, bien lavé (jusqu'à ce que l'eau de lavage fût exempte de plomb), et séché. Redissous dans l'alcool et traité par l'acide sulfurique étendu, ce précipité a fourni un dépôt de sulfate de plomb. Une autre partie de la solution alcoolique, acidulée par l'acide acétique, a donné par l'hydrogène sulfuré un dépôt de sulfure de plomb.

La portion de l'acide non précipitable par le plomb a fourni une petite quantité d'un acide bien cristallisé, dont la forme cristalline est très analogue à celle de l'acide abiétique ; le reste est amorphe. Nous n'avons pu obtenir, en partant de 3 kilogrammes de baume du Canada, que 10 grammes d'acide cristallisé à l'état pur. Nous avons donné à cet acide cristallisé le nom d'acide canadolique.

Il donne une solution complète et incolore avec l'éther, les alcools éthylique, méthylique et amylique, l'acétone, la benzine, le chloroforme, l'acide acétique, l'ether acétique, l'éther de pétrole, l'essence de térébenthine, le tétrachlorure de carbone, le toluène, le sulfure de carbone Sa solution alcoolique possède une faible réaction acide et n'est point précipitée par les solutions alcooliques d'acétate de plomb. Le point de fusion de l'acide purifié par plusieurs recristallisations et parfaitement blanc est de 143°-145°. Il ne peut pas être déterminé très exactement, car l'acide commence à suinter vers 142°. Ce point de fusion reste d'ailleurs le même après plusieurs nouvelles recristallisations.

La quantité d'acide canadolique contenue dans le baume du Canada peut, vu les pertes résultant des recristallisations, être évaluée à environ 0,3 $^0/_0$. Cet acide n'agit pas sur le plan de polarisation de la lumière.

Comme il est intéressant de savoir si l'inactivité optique de l'acide canadolique tient à son mode de préparation, nous avons extrait du baume une colophane, par distillation de l'huile essentielle, et nous l'avons traitée par l'alcool à 70°, puis par l'alcool plus concentré. Mais cette solution alcoolique ne nous a point donné de cristaux.

La recherche du méthoxyle par la méthode de Zeisel n'a donné aucun résultat avec l'acide canadolique, non plus que les essais tentés en vue d'en obtenir des dérivés acétylés.

Les réactions de la cholestérine ont donné avec cet acide :

1° Réaction de Liebermann. Colorations successives : rouge, violet, bleu, brun rougeâtre, vert jaunâtre, vert olive ;

2° Réaction de Salkowski et de Hesse. Chloroforme : incolore. Acide sulfurique : jaune brunâtre, avec fluorescence. Gouttes incolores ;

3° Réaction de Mach. Rouge violacé, vert olive ;

4° Réaction de Tschugraeff. Liquide rouge, avec fluorescence ; au bout de 2 heures, le liquide est rouge jaunâtre sale, et la fluorescence persiste.

Après dessiccation en présence d'acide sulfurique, l'acide canadolique a donné à l'analyse :

	Trouvé 1	Trouvé 2	Trouvé 3	moyenne
C.	79,28	79,29	79,11	79,22
H.	9,80	9,73	9,70	9,74

Le calcul donne :

	$C^{18}H^{28}O^2$	$C^{19}H^{28}O^2$	$C^{18}H^{30}O^2$	$C^{19}H^{30}O^2$	$C^{20}H^{28}O^2$	$C^{20}H^{30}O^2$
C.	78,26	79,16	77,62	78,62	80,00	79,47
H.	10,15	9,73	10,79	10,34	9,33	9,94

	$C^{20}H^{32}O^2$	$C^{21}H^{30}O^2$	$C^{21}H^{32}O^2$
C	78,94	80,25	79,74
H	10,53	9,56	10,13

Formule admise : $C^{19}H^{28}O^2$.

Pour vérifier si la formule de l'acide canadolique est bien la formule simple $C^{19}H^{28}O^2$ ou un multiple, on a déterminé son poids moléculaire par la méthode ébullioscopique de Beckmann, en employant comme dissolvant l'acétone rectifiée à 56° (constante 16,9°), qui dissout facilement et complètement cet acide. On a ainsi trouvé :

1	2	3	4	5	6
284	329	303	298	290	294

Moyenne : 299. Calculé pour $C^{19}H^{28}O^2$. . . . . 288.

La concordance est suffisante pour qu'il n'y ait pas lieu de doubler la formule indiquée plus haut.

La titration de l'acide canadolique a donné :

1° 1 gramme d'acide neutralise, par titrage direct, 6,852 cc. de potasse N/2. Indice d'acide : 191,85 ;

2° 1 gramme d'acide, par saponification à froid (24 heures), neutralise 8,852 cc. Indice de saponification à froid : 247,85 ;

3° 1 gramme d'acide, par saponification à chaud (1 heure), exige 11,728 cc. Indice de saponification à chaud : 328,38.

L'acide canadolique diffère donc de l'acide canadinique, et des deux acides amorphes qui seront décrits plus loin, par l'existence d'indices propres de saponification, qui ne sont pas les mêmes à froid et à chaud. C'est ainsi à cet acide qu'il faut attribuer l'indice propre de saponification que possède le baume du Canada.

Comme cet acide n'entre dans le baume que pour une très faible proportion, ceci doit expliquer aussi les nombres différents obtenus dans la saponification du baume et de l'acide brut.

La composition des sels de cet acide a été déduite des titrations qui précèdent.

Par titration directe, 1 gramme d'acide a exigé 6,852 cc. de potasse N/2 = 0,1336 gr. de potassium. Calculé pour $C^{19}H^{27}KO^2$, 0,1354 gr. de potassium.

La saponification froide exige 8,852 cc. = 0,1726 gr. de potassium

La saponification chaude exige 11,728 cc. = 0,2286 gr. de potassium. Calculé pour $C^{19}H^{26}K^2O^2$, 0,2708 gr. de potassium.

L'acide canadolique a même forme cristalline et même composition que l'acide abiétique. Il en diffère par son point de fusion, qui est plus bas, et par ce fait que sa solution alcoolique n'est pas précipitée par une solution alcoolique d'acétate de plomb.

C. *Acides α et β canadinoliques.* — Comme on l'a vu plus haut, le traitement de la solution alcoolique de l'acide brut par l'acétate de plomb a fourni un acide amorphe, précipitable par le plomb, et, avec l'acide cristallisé, un autre acide amorphe, qui n'est pas précipité dans ces conditions. Nous désignons ces deux acides, dont les propriétés sont très voisines, par les noms d'acides α et β canadinoliques. Ils ne diffèrent en effet que par leur action sur l'acétate de plomb. Ils ont la même composition centésimale.

Nous appelons acide α l'acide précipitable par le plomb, acide β l'acide non précipitable par le plomb.

Ils sont solubles dans les mêmes dissolvants : l'éther, les alcools éthylique, méthylique, amylique, l'acétone, la benzine, le chloroforme, l'acide acétique, l'éther acétique, l'essence de térébenthine, le tétrachlorure de carbone, le toluène, le sulfure de carbone. Ils sont insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole.

L'un et l'autre fondent au-dessous de 100° : l'acide α suinte vers 89°, et est complètement fondu à 95° ; l'acide β suinte vers 90° et est complètement fondu à 95°.

Leur solution alcoolique est sans action sur la lumière polarisée.

Les réactions de la cholestérine donnent les mêmes résultats avec ces deux acides :

1° Réaction de Liebermann. Colorations successives : rouge, violet, bleu, brun jaunâtre, vert jaunâtre ;

2° Réaction de Salkowski et de Hesse. Chloroforme : incolore. Acide sulfurique : jaune brun, avec fluorescence. Gouttes incolores ;

3° Réaction de Tschugraeff. Liquide rouge avec fluorescence jaune verdâtre. Au bout de 2 heures, le liquide est devenu rouge jaunâtre sale, et la fluorescence persiste.

Les deux acides bien desséchés ont donné à l'analyse élémentaire :

	Acide α-canadinolique				Acide β-canadinolique			
	1	2	3	moyenne	1	2	3	moyenne
C.	78,55	78,60	78,51	78,28	78,73	78,61	78,58	78,64
H.	10,71	10,53	10,53	10,59	10,55	10,59	10,65	10,59

Le calcul donne :

	$C^{18}H^{26}O^2$	$C^{18}H^{28}O^2$	$C^{18}H^{30}O^2$	$C^{19}H^{28}O^2$	$C^{19}H^{30}O^2$
C	78,83	78,26	77,62	79,16	78,62
H	9,48	10,15	10,79	9,73	10,34

Formule admise : $C^{19}H^{30}O^2$.

On n'a pas préparé de sels de ces acides, mais les titrations auxquelles ils ont été soumis montrent que la formule de leurs sels de potassium est $C^{19}H^{29}KO^2$.

Titrage direct. 1 gramme d'acide α neutralise 7,139 cc. de potasse N/2. Indice d'acide : 199,89.

1 gramme d'acide β exige 7,064 cc. Indice d'acide : 197,79.

Saponification à froid (24 heures). 1 gramme d'acide α exige 7,148 cc. Indice de saponification à froid : 200,14.

1 gramme d'acide β exige 7,112 cc. Indice de saponification à froid : 199,13.

Saponification à chaud (1 heure). 1 gramme d'acide α exige 7,168 cc. Indice de saponification à chaud : 200,70.

1 gramme d'acide β exige 7,103 cc. Indice de saponification à chaud : 198,88.

1 gramme d'acide exige donc 0,1392 gr. de potassium pour l'acide α, 0,1377 gr. de potassium pour l'acide β. Calculé pour $C^{19}H^{29}KO^2$: 0,1344 gr. de potassium.

Les deux acides canadinoliques n'ont point ainsi d'indice propre de saponification.

II. — Canadorésène

Après épuisement de la solution éthérée du baume par les solutions alcalines, on lave le résidu à l'eau distillée et on élimine l'éther par évaporisation. Il reste une masse visqueuse jaune que l'on soumet à la distillation dans un courant de vapeur d'eau, pour éliminer l'huile essentielle. Deux jours suffisent pour en séparer la majeure partie, et le résidu, faiblement coloré en jaune, prend à froid une consistance solide. Les dernières traces d'huile essentielle sont retenues très solidement et ne sont complètement éliminées qu'après quatre semaines de distillation en présence de potasse.

Le résidu de ces opérations possède toutes les propriétés d'un résène. A froid comme à chaud, il est complètement inactif vis-à-vis des alcalis ; il n'a pas été possible de le faire cristalliser, ni de le dédoubler en d'autres composants.

Sa solution éthérée, versée dans un excès d'alcool, l'abandonne sous forme d'une substance blanche, amorphe, complètement insoluble dans l'alcool. On peut le purifier par plusieurs reprécipitations analogues ; il finit alors par ne plus laisser de cendres par combustion.

Il fond à 170°. Il est très soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool amylique, la benzine, le chloroforme l'essence de térébenthine, le tétrachlorure de carbone, le toluène, le sulfure de carbone ; il est incomplètement soluble dans l'éther de pétrole, insoluble dans l'alcool éthylique ou méthylique, l'acétone, l'acide acétique, l'éther acétique, et l'eau.

Les réactions de la cholestérine donnent avec lui les résultats suivants :

1° Réaction de Liebermann. Colorations successives : rougeâtre, brun rouge, brun ;

2° Réaction de Salkowski et de Hesse. Chloroforme : jaune rouge clair. Acide sulfurique : jaune d'or, avec fluorescence. Gouttes vaguement brun sale ;

3° Réaction de Mach. Rougeâtre, vert olive ;

4° Réaction de Tschugraeff. Liquide incolore, pas de fluorescence. Pas de changement au bout de deux heures.

L'analyse élémentaire du résène a donné :

	1	2	3	mnyenne
C.	81,91	81.81	81,87	81,86
H.	12,84	12,89	12,90	12,87

Le calcul donne :

	$C^{20}H^{38}O$	$C^{20}H^{36}O$	$C^{21}H^{38}O$	$C^{21}H^{40}O$
C.	81,62	82,19	82,35	81,81
H.	12,92	12,30	12,41	12,98

Formule admise : $C^{21}H^{40}O$.

Ce résène forme 7 % du baume du Canada.

Etude du produit insoluble obtenu dans les traitements par le carbonate de sodium. — Au cours des extractions de la solution éthérée du baume par le carbonate de sodium, il s'est séparé un corps inso-

luble. Après plusieurs mois de repos dans un vase à large ouverture, ce corps s'est précipité sous forme d'une masse visqueuse, faiblement colorée en jaune. Après décantation du liquide qui l'accompagne, ce corps a été lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, et complètement débarrassé par là des dernières traces de carbonate de sodium. Il contient encore un peu d'huile essentielle, comme on peut le voir à son odeur. Il est très soluble dans l'éther, tout à fait insoluble dans les solutions de potasse à 1 %, et de carbonate de sodium à 1 %, dans l'alcool, l'acétone, l'acide acétique, et l'eau.

Comme il était possible que ce corps fût un sel de sodium insoluble d'un acide résinique, on a examiné si sa combustion laisse des cendres : on n'en a point trouvé. Un autre échantillon a été mis à bouillir avec une solution de carbonate de sodium. Après filtration et addition d'acide chlorhydrique jusqu'à acidité, on n'a obtenu aucun précipité : le corps est donc exempt d'acide. Traité par l'acide chlorhydrique, il ne lui cède rien, car le liquide obtenu ne laisse aucun résidu par évaporation à sec. Si c'était un sel de sodium insoluble, on obtiendrait ainsi un résidu de sel marin. Enfin sa solution dans l'éther ne cède rien à une solution de carbonate de sodium : le corps se reprécipite sans altération.

Après l'élimination de l'éther, l'huile essentielle a été éliminée par distillation dans un courant de vapeur d'eau en présence de potasse. Le produit obtenu à partir de 1 kilogramme de baume du Canada a fourni ainsi 10 grammes d'huile sèche, soit 1 %, tandis que le résidu solide jaune clair pesait 50 grammes = 5 %.

Sa solubilité dans l'éther, d'où il est précipité par un excès d'alcool, et sa résistance vis-à-vis des alcalis, montrent que ce corps est un résène.

Purifié par plusieurs reprécipitations successives, ce corps se présente sous la forme d'une poudre amorphe blanche, tout à fait semblable au Canadorésène signalé plus haut.

Comme lui, elle fond à 170°. A l'analyse, elle donne des nombres presque identiques :

	Trouvé			Calculé
	1	2	moyenne	pour $C^{21}H^{40}O$
C	81,84	81,76	81,80	81,81
H	12,96	12,86	12,91	12,98

Les réactions de la cholestérine donnent les mêmes résultats pour ce corps que pour le Canadorésène.

C'est donc une partie du Canadorésène qui se sépare dans l'extraction par le carbonate de sodium, par suite de l'action de l'eau sur sa solution éthérée. Rendement 5 %.

III. — Huile essentielle.

L'huile essentielle s'obtient facilement par distillation du baume dans un courant de vapeur d'eau. Au moment de la distillation, elle possède l'odeur agréable de la mélisse et du citron, tandis que l'huile desséchée sur du chlorure de calcium ne présente plus que l'odeur caractéristique de l'essence de térébenthine.

Elle se mêle, en donnant une solution claire, à l'éther, à l'alcool, au chloroforme, à l'éther de pétrole, etc. Elle bout en majeure partie entre 160° et 167°.

A l'état frais, elle est incolore et se conserve longtemps dans un vase bien fermé. Abandonnée longtemps à l'air dans un vase largement ouvert, elle acquiert bientôt une réaction acide, et se résinifie en prenant une couleur jaunâtre.

Par distillation dans un courant de vapeur d'eau, suivie d'une addition de potasse, le baume du Canada fournit 24 % d'huile essentielle.

Résultats généraux.

Des faits exposés dans le présent travail, il résulte que le baume du Canada est formé des composants suivants :

A. — Des acides résiniques, dont la majeure partie est amorphe, et dont une faible portion seulement est cristallisée.

Par extraction au moyen du carbonate d'ammonium, on obtient l'acide canadinique $C^{19}H^{34}O^2$, précipitable par le plomb, ne fournissant pas d'indice de saponification.

Les extractions au carbonate de sodium fournissent trois acides :

a). — Acide canadolique, $C^{19}H^{28}O^2$, cristallisé, analogue à l'acide abiétique comme forme cristalline et composition centésimale, s'en distinguant par son point de fusion et par ce fait que sa solution alcoolique n'est point précipitée par l'acétate de plomb. Par saponification, il fixe un second atome de métal alcalin. La différence entre son indice d'acide et son indice de saponification s'explique comme dans le cas de l'acide laricinolique de la térébenthine du mélèze (voir *Moniteur scientifique*, janvier 1901, p. 46).

b) — Acides α et β canadinoliques, $C^{19}H^{30}O^2$, amorphes, se distinguant l'un de l'autre par leur action sur l'acétate de plomb ; très analogues d'ailleurs, et ne donnant que des indices d'acide.

Ces quatre acides se distinguent par leur composition centésimale et spécialement par leur teneur en hydrogène.

B. — Un résène, de formule $C^{21}A^{40}O$.

C. — Une huile essentielle.

D. — Des traces d'acide succinique, une matière amère, et de petites quantités de diverses impuretés.

Les acides énumérés plus haut se distinguent des résènes par des réactions semblables à celles de la cholestérine, la réaction de Tschugraeff en particulier.

La composition centésimale du baume du Canada est la suivante :

Partie soluble dans le carbonate d'ammonium (environ 13 %)	Acide canadinique	13 %
Partie soluble dans le carbonate de sodium (environ 50 %)	Acide canadolique	0,3 »
	Acides α et β-canadinoliques	48-50 »
Partie insoluble dans le carbonate de sodium (environ 35 %)	Huile essentielle	23-24 »
	Resène { 5 % séparés pendant les extractions ; 7 % dans le résidu des extractions }	11-12 »
Traces d'acide succinique, matière amère et impuretés		1-2 »

M. Vèzes.

Sur la térébenthine du Picea vulgaris Link (térébenthine du Jura).

Par MM. **A. Tschirch** et **Ed. Brüning**.

(*Archiv. der Pharm.*, t. CCXXXVIII, p. 616-630, novembre 1900.)

La térébenthine du Jura provient du Picea vulgaris Link, ou sapin rouge, qui se rencontre dans le Jura suisse, et principalement dans la vallée de Délémont (Soulce, Tramelan). La description précise des méthodes employées pour son extraction dans le Jura bernois a été donnée par Flückiger (*Schweiz. Wochenschrift f. Pharm.*, 1875, p. 371) et dix ans plus tard par Ducommun (*Thèse Berne*, 1885).

Maly (*Ann. de Liebig*, t. CXXIX, p. 94, 1864) a étudié, comparativement avec la colophane américaine, la résine qui s'écoule du sapin rouge. Celle-ci lui fournit un résidu cristallin dont il prépara le sel d'argent, mais sans étudier davantage l'acide de ce sel. Il indique simplement que ce sel possède toutes les propriétés du sel d'argent de l'acide abiétique.

Flückiger et Ducommun sont les premiers qui aient étudié la térébenthine et le galipot du sapin rouge du Jura.

Le premier a trouvé dans ce galipot un acide cristallisé, qu'il en a extrait après plusieurs essais infructueux, par refroidissement de sa solution alcoolique (*Pharmakognosie d. Pflanzenreichs*, t. I, p. 73). Ces cristaux perdent leur forme avec le temps, et donnent des sels cristallisables avec l'ammoniaque et les carbonates alcalins.

Ducommun (*loc. cit.*), qui a eu grand soin de n'étudier que des produits de provenance sûre, a fait porter une partie de ses recherches sur la résine du Picea vulgaris Link, du Jura bernois. Lui aussi n'a pas pu en extraire de cristaux par l'application des anciennes méthodes ; mais, en abandonnant pendant six semaines ou deux mois une solution de colophane (provenant de cette résine) dans un mélange à parties égales d'alcool concentré et d'acide acétique glacial, il a obtenu, en partant de 2 kilogrammes de résine, 5 grammes d'un acide cristallisé pur. Il l'appelle acide abiétique et lui attribue la formule $C^{40}H^{56}O^4$. Il fond à 165°, et donne un sel ammoniacal gélatineux et incristallisable. A l'analyse, il donne : C = 79,35 %, H = 9,60 %.

Au sujet des cristaux obtenus par Flückiger, Ducommun remarque qu'ils ne peuvent être constitués par de l'acide abiétique, car cet acide ne donne pas de sels cristallisables avec les alcalis.

Tout récemment, M. Bamberger (*Monatshefte f. Chem.*, t. XII, p. 441, 1891 et t. XV, p. 505, 1894) et Bamberger et Landsiedl (*Monatshefte f. Chem.*, t. XVIII, p. 481, 1897 et *Sitzungsber d. Wien. Akad.*, 22 juin et 13 juillet 1899) ont étudié la résine du pin noir (Pinus laricio Poir), du sapin (Picea vulgaris Link) et du mélèze (Larix decidua Mill). Celle du sapin leur a donné de l'acide paracoumarique et de la vanilline, mais ils n'ont pu extraire d'acide abiétique du résidu. Par fusion avec de la potasse, ils ont obtenu de l'acide protocatéchique et de l'acide paraoxybenzoïque, avec un peu de pyrocatéchine. En outre, ils ont trouvé un corps particulier, la pinorésinol, de formule $C^{19}H^{20}O^6 = C^{17}H^{12}O^2(OH)^2(OCH^3)^2$. L'acide nitrique transforme ce corps en dinitrogaïacol $C^6H^2(OH)(OCH^3)(AzO^2)^2$, déjà obtenu par Herzig en traitant l'acide gaïaconique par l'acide azoteux. Enfin, la partie soluble dans l'éther de la résine du Picea vulgaris leur a donné un mélange d'éthers abiétique et paracoumarique du pinorésinol, tandis que la partie insoluble leur a donné du pinorésinotannol $C^{30}H^{30}O^6(OCH^3)^2$.

Matière première

Grâce à l'obligeance de la pharmacie Feune, de Délémont, nous avons eu à notre disposition de grandes quantités de térébenthine du Jura de Soulce, telle qu'elle s'écoule directement de l'arbre (Picea vulgaris Link). Elle était mélangée de beaucoup d'aiguilles, de morceaux d'écorce et de fragments de bois. Son odeur était aromatique et peu agréable. 3 kilogrammes de ce mélange, traités par l'éther, ont laissé 1/3 d'impuretés. Après élimination de l'éther, la térébenthine restante était une masse transparente jaune d'or foncé, ayant la consistance d'un liquide épais.

Plus tard, nous avons reçu un autre échantillon de térébenthine de Soulce, par l'intermédiaire de la pharmacie Gigon, de Pruntrut ; elle était déjà purifiée, et possédait une couleur jaune clair ; elle se comportait du reste exactement comme la précédente.

Enfin nous avons étudié aussi un échantillon de la collection de l'Institut pharmaceutique de l'Uni-

versité de Berne, portant la mention « Jura (Soulce) ». Etant conservé là depuis plusieurs années, et ayant par suite perdu de l'huile essentielle par évaporation, il avait une consistance solide et une couleur jaune clair.

En solution alcoolique, la térébenthine du Jura rougit faiblement le papier de tournesol. Elle est complètement soluble dans l'éther, les alcools éthylique, méthylique, amylique, dans l'acétone, la benzine, le chloroforme, l'acide acétique, l'éther acétique, l'essence de térébenthine, le tétrachlorure de carbone, le toluène, le sulfure de carbone; partiellement soluble dans l'éther de pétrole, tout à fait insoluble dans l'eau. Par ébullition avec cette dernière, elle lui communique cependant un goût amer. La méthode de Zeisel, modifiée par Benedikt et Grüssner, n'a pas permis d'y reconnaître la présence de groupes méthoxyles.

Indices d'acide et de saponification. — On a opéré comme dans le cas du baume du Canada.

Indice d'acide

Origine de l'échantillon analysé	Volume de potasse N/2 (centimètres cubes) pour 1 gr. de térébenthine	Indice d'acide	Observations
Pharmacie Feune (Délémont)	4,526	126,77	Titrage direct
»	4,545	127,26	Moyenne : 127,07
»	4,534	126,95	
»	4,549	127,37	
»	4,550	127,40	Titrage indirect
»	4,565	127,82	Moyenne : 127,53
»	4,541	127,14	
»	4,536	127,76	
Pharmacie Gigon (Porrentruy)	4,102	114,85	Titrage direct
»	4,123	115,44	Moyenne : 115,19
»	4,100	114,80	
»	4,132	115,69	
»	4,123	115,44	Titrage indirect
»	4,149	116,17	Moyenne : 115,90
»	4,161	116,50	
»	4,127	115,55	

Indice de saponification

Origine de l'échantillon analysé	Durée de la digestion (heures)	Volume de potasse N/2 (centimètres cubes) pour 1 gr. de térébenthine	Indice de saponification	Observations
Pharmacie Feune, (Délémont)	24	4,639	129,89	A froid
»	2 × 24	4,620	129,36	Moyenne : 129,50
»	3 × 24	4,622	129,41	
»	8 × 24	4,620	129,36	
»	1	4,614	129,19	A chaud
»	2	4,703	131,68	Moyenne : 130,33
»	4	4,650	130,20	
»	8	4,653	130,28	
Pharmacie Gigon, (Porrentruy)	24	4,248	118,94	A froid
»	2 × 24	4,216	118,04	Moyenne : 118,08
»	3 × 24	4,197	117,51	
»	8 × 24	4,208	117,82	
»	1	4,222	118,21	A chaud
»	2	4,171	116,78	Moyenne : 117,72
»	4	4,238	118,66	
»	8	4,230	118,44	

Il résulte de ces données que la térébenthine du Jura donne les mêmes indices de saponification à froid et à chaud. La différence entre les indices d'acide et de saponification est assez faible pour pouvoir s'expliquer par les erreurs inévitables des mesures ou par une légère décomposition produite pendant la saponification.

Distillation sèche. — Dans une cornue tubulée munie d'un thermomètre, on a soumis 120 grammes de térébenthine du Jura à la distillation sèche fractionnée, comme il a été dit pour le baume du Canada (voir le mémoire précédent). Ici encore on a obtenu de l'acide formique, de l'acide acétique et de l'acide succinique. Ce dernier fondait à 184°, mais on en a obtenu trop peu pour pouvoir l'analyser.

Principe amer. — Il a été séparé de la térébenthine par l'action de l'eau chaude. Il ne cristallise

point et nous avons dû nous contenter de le caractériser par ses réactions avec le chlorure de fer, l'acétate de plomb et les solutions tanniques. Il ne fournit point de glucose.

Méthode de recherche. — La méthode employée a été la même que pour les autres résines de conifères étudiées : extractions par le carbonate d'ammonium à 1 %, par le carbonate de sodium à 1 %, par la potasse à 1 ‰ et 1 %, lavage à l'eau de la solution éthérée, élimination de l'éther et distillation de l'huile essentielle dans un courant de vapeur d'eau. Il reste alors un résène indifférent vis-à-vis des alcalis.

Détail des recherches. — I. Acides résiniques

A. *Extraction par le carbonate d'ammonium. Acide piceapimarinique.* — Douze extractions ont suffi pour épuiser la térébenthine. L'acide qui en est résulté par addition d'eau acidulée, et qui a été blanc dès le début, est en quantité très faible : 500 grammes de térébenthine n'en ont donné que 11 grammes, soit 2 à 3 %. Il n'est point cristallisable, et les tentatives faites pour le dédoubler par la potasse ou l'acétate de plomb n'ont pas donné de résultat. Après purification et dessiccation, cet acide forme une poudre blanche amorphe et floconneuse, dénuée d'odeur et de saveur, insoluble dans l'eau et l'éther de pétrole, soluble dans les autres dissolvants usuels. Sa solution alcoolique (à 5 %) est faiblement acide et optiquement inactive. Cet acide fond à 130°-132° sans suinter au préalable.

Ses réactions sont les suivantes :

1° Réaction de Liebermann. Colorations successives : rouge, violet, bleu, brun, vert jaunâtre, vert foncé ;

2° Réaction de Salkowski et de Hesse. Chloroforme : incolore. Acide sulfurique : jaune brun, avec fluorescence. Gouttes incolores ;

3° Réaction de Mach : rougeâtre, vert bleuâtre.

4° Réaction de Tschugraeff : liquide rouge, avec fluorescence jaune verdâtre ; après deux heures, le liquide est vert jaunâtre, tirant sur le brun ; la fluorescence persiste.

A l'analyse, l'acide desséché sur de l'acide sulfurique concentré a donné :

	1	2	3	moyenne
C	75,06	75,22	75,11	75,13
H	9,37	9,42	9,37	9,38

Le calcul donne :

	$C^{13}H^{18}O^2$	$C^{13}H^{20}O^2$	$C^{14}H^{20}O^2$	$C^{14}H^{22}O^2$	$C^{15}H^{22}O^2$
C	75,42	75,00	76,36	75,67	76,91
H	8,73	9,62	9,09	10,00	9,40

Formule admise : $C^{13}H^{20}O^2$. On a donné à cet acide le nom d'acide piceapimarinique. Son titrage a donné :

Titrage direct : 1 gramme exige 9,354 c. c. de potasse N/2. Indice d'acide : 261,91.

Saponification à froid (24 heures) : 1 gramme exige 9,296 c. c. Indice de saponification à froid : 260,28.

Saponification à chaud (1 heure) : 1 gramme exige 9,362 c. c. Indice de saponification à chaud : 262,13.

L'acide piceapimarinique ne possède donc pas d'indice spécial de saponification.

Du premier de ces nombres, il résulte que 1 gramme d'acide est neutralisé par 0,1824 gr. de potassium. Calculé pour $C^{13}H^{19}KO^2$, 0,1874 gr. de potassium. L'acide piceapimarinique est donc monobasique.

B. *Extraction par le carbonate de sodium. Acide brut.* — Après épuisement de la solution éthérée par le carbonate d'ammonium, on a fait 25 extractions avec une solution de carbonate de sodium à 1 %, dont on a employé deux litres. On a obtenu ainsi un acide brut, avec un rendement de 50 %.

Les produits successifs de ces extractions ont été jusqu'au bout plus ou moins colorés et ont dû être purifiés par redissolution dans l'éther et par de nouvelles extractions. Au cours de ces traitements, on a obtenu une petite quantité de la matière colorante, sous forme d'une poudre d'un brun foncé.

Purifié et desséché, l'acide brut forme une poudre amorphe blanche et floconneuse, soluble dans tous les dissolvants, sauf l'eau. Sa solution alcoolique est faiblement acide ; il ne possède pas d'indice propre de saponification.

Indice d'acide

Poids d'acide (grammes)	Volume de potasse N/2 (centimètres cubes)	Indice d'acide	Observations
1	6,048	169,34	Titrage direct Moyenne : 170,05
1	6,100	170,80	
1	6,041	169,14	
1	6,105	170,94	

INDICE DE SAPONIFICATION

Poids d'acide (grammes)	Durée de la digestion (heures)	Volume de potasse N/2 (centimètres cubes)	Indice de saponification	Observations
1	24	6,138	171,86	A froid
1	2 × 24	6,119	171,33	Moyenne : 171,46
1	3 × 24	6,113	171,26	
1	8 × 24	6,122	171,41	
1	1	6,140	171,92	A chaud
1	2	6,109	171,05	Moyenne : 171,65
1	4	6,158	172,87	
1	8	6,099	170,77	

Les réactions de la cholestérine ont donné :

1° Réaction de Liebermann. Colorations successives : rouge, violet, bleu, brun sale, vert jaunâtre ;

2° Réaction de Salkowski et Hesse : chloroforme, jaunâtre ; acide sulfurique, brun rouge, avec fluorescence. Gouttes incolores ;

3° Réaction de Mach : rouge violacé, vert olive ;

4° Réaction de Tschugraeff. Liquide rose, fluorescent. Après deux heures, le liquide est devenu rouge jaunâtre, la fluorescence persiste.

C. *Acide piceapimarique.* — L'acide brut a été dissous dans l'alcool méthylique et abandonné dans un vase mal fermé. Au bout de plusieurs semaines, il a donné, avec de grandes quantités de produits amorphes, visqueux et très colorés, une petite quantité de cristaux. Ils ont été purifiés par plusieurs recristallisations, jusqu'à ce que leur point de fusion fût devenu constant. Leur forme cristalline est celle de l'acide pimarique : ils forment des masses mamelonnées qui ne ressemblent en rien aux lamelles que forme l'acide abiétique. Des essais variés effectués en vue de réaliser le dédoublement de cet acide, conformément aux indications de Vesterberg (*Berichte*, t. XVIII, p. 3331, 1885 et t. XIX, p. 2167, 1886) n'ont malheureusement pas donné de résultat.

L'acide piceapimarique fond à 144°-145°, après avoir commencé à suinter à 140°. Il se dissout dans tous les dissolvants usuels, sauf l'eau.

Sa solution alcoolique à 5 % possède une faible réaction acide ; elle n'agit pas sur le plan de polarisation de la lumière. La recherche du méthoxyle par la méthode de Zeisel n'a donné aucun résultat.

Séché dans un exsiccateur en présence d'acide sulfurique, l'acide piceapimarique a donné à l'analyse :

	1	2	3	Mayenne	Calculé pour $C^{20}H^{30}O^2$
C	79,39	79,49	79,52	79,46	79,47
H	9,92	9,94	9,99	9,95	9,94

Des déterminations de poids moléculaires ont été effectuées par la méthode ébullioscopique de Beckmann, en employant comme dissolvant l'acétone (constante 16°,9). Elles ont donné :

1	2	3	4	5	Mayenne	Calculé pour $C^{20}H^{30}O^2$
335	276	299	300	319	305	302

Le titrage de l'acide piceapimarique a donné :

Titrage direct : 1 gramme d'acide exige 6,851 c. c. de potasse N/2. Indice d'acide : 192,02.

Saponification à froid (24 heures). 1 gramme exige 6,864 c. c. Indice de saponification à froid : 192,49.

Saponification à chaud (1 heure). 1 gramme exige 6,822 c. c. Indice de saponification à chaud : 191,01.

L'indice d'acide et l'indice de saponification sont ainsi parfaitement concordants, de sorte que la quantité d'alcali fixée par l'acide piceapimarique n'augmente pas par un contact plus prolongé. Il en est de même pour l'acide pimarique extrait de la térébenthine française. Au contraire, l'acide abiétique et les acides analogues donnent un indice de saponification différent de leur indice d'acide, ce qui indique vraisemblablement que dans ces acides les alcalis peuvent déplacer un second atome d'hydrogène pour donner un autre sel plus riche en métal.

D'autre part, Mach (*Monatsh. f. Chem.*, t. XIV, p. 186, 1893 et t. XV, p. 627, 1894) et Vesterberg (*Berichte*, t. XVIII, p. 3331, 1885, — t. XIX, p. 2167, 1886 et t. XX, p. 3248, 1887) ont observé que l'acide abiétique donne principalement des sels acides, et très difficilement des sels neutres ; l'acide pimarique au contraire donne facilement des sels neutres, et Vesterberg n'a pu en déduire des sels acides.

Les sels suivants de l'acide piceapimarique ont été isolés et étudiés :

Sel de potassium. — L'acide pur est dissous jusqu'à saturation dans une solution chaude et étendue de potasse. Par refroidissement, la liqueur se prend en une masse savonneuse blanche, formée de très fines aiguilles. Ce sel, séché à 100°, contient 11,38 % de potassium. Calculé pour $C^{20}H^{29}KO^2$: 11,47.

Sel de calcium. — Une solution très étendue du sel de potassium est précipitée par une solution de chlorure de calcium. Il se forme un précipité blanc floconneux, insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther. Séché à 100°, ce sel contient 6,28 % de calcium. Calculé pour $(C^{20}H^{29}O^2)^2$ Ca : 6,23 %.

Sel de plomb. — Il a été obtenu en précipitant une solution alcoolique d'acétate de plomb par une solution alcoolique d'acide piceapimarique. C'est un précipité blanc, paraissant, au microscope, formé

de fines aiguilles, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il contient 25,46 % de plomb : calculé pour $(C^{20}H^{29}O^2)^2$ Pb, 25,49 %.

Sel d'argent. — Une solution alcoolique de l'acide est traitée par une solution alcoolique de nitrate d'argent, puis additionnée goutte à goutte d'une solution alcoolique d'ammoniac, très étendue. Le sel d'argent se précipite en fins flocons blancs. On le débarrasse de l'excès de nitrate d'argent, et on le sèche à 80°. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther, très soluble dans un petit excès d'ammoniac. La lumière ne l'altère point. Il contient 26,46 % d'argent : calculé pour $C^{20}H^{29}AgO^2$, 26,40 %.

Du titrage direct de l'acide piceapimarique, il résulte que 1 gramme d'acide exige 0,1335 gr. de potassium. Calculé pour $C^{20}H^{29}KO^2$, 0,1291 gr. de potassium.

De toutes ces données il résulte que l'acide ainsi obtenu est bien de l'acide pimarique : sa forme cristalline, sa composition moléculaire, sa propriété de donner facilement des sels neutres, le rapprochent étroitement de l'acide pimarique du galipot. Comme celui-ci est obtenu à partir de la térébenthine du picea vulgaris, nous le nommons acide piceapimarique.

Il n'a pas été possible de reconnaître si l'inactivité optique de l'acide tient à son mode de préparation, parce que de la colophane, préparée par l'ancienne méthode, n'a fourni aucun produit cristallisé, comme l'a déjà signalé Ducommun.

La térébenthine du Jura contient environ 2 % d'acide piceapimarique.

Les réactions de la cholestérine ont donné :

1° Réaction de Liebermann. Colorations successives : rouge cerise, violet, bleu, brun sale, vert jaunâtre, vert foncé ;

2° Réaction de Salkowski et Hesse. Chloroforme : incolore. Acide sulfurique : jaune brun, avec fluorescence. Gouttes incolores ;

3° Réaction de Mach. Violet rouge, bleu ;

4° Réaction de Tschugraeff. Liquide rouge rosé, avec fluorescence jaune verdâtre ; au bout de deux heures, le liquide est devenu brun jaune, et la fluorescence persiste.

L'échantillon de térébenthine du Jura fourni par la pharmacie Gigon et celui de la collection de l'Institut de pharmacie de Berne ont donné des acides cristallisés tout à fait semblables comme propriétés et comme composition élémentaire :

	Echantillon Gigon	Echantillon de Berne	Calculé pour $C^{20}H^{29}O^2$
C	79,42	79,50	79,47
H	9,96	9,95	9,94

Ducommun, qui a trouvé dans la térébenthine du picea vulgaris très peu d'acide cristallisé, et l'a désigné par le nom d'acide abiétique, a trouvé en moyenne : 79,35 % de carbone, 9,60 % d'hydrogène. Les déterminations de poids moléculaire faites par Mach excluent la formule de Ducommun $C^{40}H^{56}O^4$. Ses résultats analytiques cadrent mieux avec la formule de l'acide pimarique, qu'avec la formule proposée par Mach pour l'acide abiétique, comme il résulte du tableau suivant :

	Acide abiétique		Acide pimarique		Soi-disant acide abiétique du picea vulgaris		Acide piceapimarique du picea vulgaris	
	Mach moyenne	Calculé $C^{19}H^{28}O^2$	Vesterberg moyenne	Calculé $C^{20}H^{30}O^2$	Ducommun moyenne	Calculé $C^{40}H^{56}O^4$	Tschirch et Brüning moyenne	Calculé $C^{20}H^{30}O^2$
C.	78,97	79,16	79,28	79,47	79,35	80,00	79,46	79,47
H	9,84	9,73	9,94	9,94	9,60	9,33	9,95	9,94

D. *Acides α et β-piceapimaroliques.* — La majeure partie des acides isolés dans la térébenthine du Jura par le carbonate de sodium est amorphe. Les eaux-mères, ne fournissant plus de cristaux d'acide piceapimarique, ont donné par une solution alcoolique d'acétate de plomb deux acides distincts, l'un (acide α-piceapimarolique) dont le sel de plomb est insoluble dans l'alcool, l'autre (acide β-piceapimarolique) dont le sel de plomb est soluble dans l'alcool, et qui s'y trouve en moins grande quantité. Ces deux acides sont amorphes et forment à l'état sec une poudre blanche dénuée de goût et d'odeur. Ils sont solubles dans les mêmes dissolvants que l'acide piceapimarique. Leur solution alcoolique à 5 % est optiquement inactive.

Leurs points de fusion sont très voisins : l'acide α suinte à 92° et est complètement fondu à 95°. L'acide β suinte à 88° et est complètement fondu à 94°.

Ils donnent les mêmes résultats avec les réactifs de la cholestérine :

1° Réaction de Liebermann. Colorations successives : rouge cerise, violet, bleu, brun, jaune verdâtre ;

2° Réaction de Salkowski et de Hesse. Chloroforme : incolore. Acide sulfurique : jaune brun, avec fluorescence. Gouttes incolores ;

3° Réaction de Mach. Violet rouge, vert bleu ;

4° Réaction de Tschugraeff. Liquide rouge avec fluorescence jaune verdâtre ; au bout de 2 heures, le liquide est devenu brun jaune sale, avec fluorescence.

Les deux acides ont donné à l'analyse :

	Acide α-piceapimarolique				Acide β-piceapimarolique			
	1	2	3	moy.	1	2	3	moy.
C	79,82	79,81	79,76	79,79	79,50	79,64	79,52	79,55
H	11,67	11,58	11,72	11,65	11,72	11,64	11,71	11,69

Les résultats obtenus sont assez voisins pour qu'on puisse considérer ces acides comme isomères. Le calcul donne :

	$C^{24}H^{32}O^2$	$C^{25}H^{40}O^2$	$C^{25}H^{42}O^2$	$C^{25}H^{44}O^2$
C	79,74	80,64	80,21	79,78
H	10,13	10,75	11,22	11,70

Formule admise : $C^{25}H^{44}O^2$.

Le titrage de ces acides a donné :

Titrage direct. 1 gramme d'acide α exige 5,915 c. c. de potasse N/2. Indice d'acide : 165,62.

1 gramme d'acide β exige 5,896 c. c. Indice d'acide : 165,08.

Saponification à froid (24 heures). 1 gramme d'acide α exige 5,887 c. c. Indice de saponification à froid : 164,83.

1 gramme d'acide β exige 5,882 c. c. Indice de saponification à froid : 164,69.

Saponification à chaud (1 heure) : 1 gramme d'acide α exige 5,912 c. c. Indice de saponification à chaud : 165,53.

1 gramme d'acide β exige 5,904 c. c. Indice de saponification à chaud : 165,31.

On voit par ces chiffres que les acides piceapimaroliques ne fixent pas plus d'alcali par saponification que par saturation simple. Dans tous les cas, il se forme un sel de potassium de formule $C^{25}H^{43}KO^2$:

1 gramme d'acide α exige 0,1157 gr. de potassium.

1 gramme d'acide β exige 0,1149 gr. de potassium.

Calculé pour 1 gramme de $C^{25}H^{44}O^2$, donnant $C^{25}H^{43}KO^2$: 0,1037 gr.

II. Juroresène

Comme le baume du Canada, la térébenthine du Jura contient un résène insoluble dans l'alcool. C'est une poudre légère blanche, dénuée de goût et d'odeur. On n'a pu la faire cristalliser ; elle résiste aux alcalis. Elle fond nettement à 169°–170°. Elle est complètement soluble dans l'éther, l'alcool amylique, la benzine, le chloroforme, l'essence de térébenthine, le tétrachlorure de carbone, le toluène, le sulfure de carbone ; peu soluble dans l'éther de pétrole ; insoluble dans les alcools méthylique et éthylique, l'acétone, l'acide acétique, et l'eau.

Au point de vue des réactions de la cholestérine, elle se comporte comme les autres résènes :

1° Réaction de Liebermann. Colorations successives : Rougeâtre, brun rouge, brun ;

2° Réaction de Salkowski et Hesse. Chloroforme : jaune clair ; acide sulfurique : jaune d'or avec fluorescence, gouttes vaguement brun sale ;

3° Réaction de Mach. Rougeâtre, vert olive, tirant sur le gris ;

4° Réaction de Tschugraeff. Liquide incolore, pas de fluorescence.

Après dessiccation, l'analyse a donné :

	1	2	3	moy.	Calculé pour $C^{21}H^{36}O$
C.	82,88	82,85	82,64	82,75	82,89
H.	11,86	11,99	11,78	11,87	11,84

Ce résène, que nous nommons Juroresène, diffère ainsi du Canadorésène par quatre atomes d'hydrogène en moins.

Il forme 10–12 % du poids de térébenthine employée.

III. — Huile essentielle

Elle est facile à séparer du résène par distillation dans un courant de vapeur d'eau avec addition de potasse.

Elle forme 32 % de l'échantillon de la pharmacie Feune, 33 % de celui de la pharmacie Gigon, et seulement 3,5 % de celui de la collection de l'Institut de pharmacie, qui date de quinze ans.

Fraîchement distillée, elle est limpide, mobile et incolore. Elle possède l'odeur de l'essence de térébenthine, et se mélange en toute proportion avec l'alcool, l'éther, le chloroforme, etc. A l'état frais, elle est neutre ; abandonnée à l'air, elle se résinifie et devient acide.

La térébenthine du Picea vulgaris contient à l'état frais 32-33 % d'huile essentielle.

Résultats généraux

La térébenthine du Jura contient en résumé :

A. Des acides résiniques, dont l'un est cristallisé, la majeure partie étant amorphe.

Par le carbonate d'ammonium, on isole l'acide piceapimarinique, $C^{13}H^{20}O^2$.

Par le carbonate de sodium, on obtient trois acides. Le moins abondant, l'acide piceapimarique $C^{20}H^{30}O^{2}$, est cristallisé, et ne diffère pas de l'acide pimarique.

De la partie amorphe, on peut séparer par l'acétate de plomb deux acides isomères, les acides α- et β-piceapimarinique, de formule $C^{25}H^{44}O^{2}$.

B. Un résène $C^{2}H^{36}O$, insoluble dans l'alcool.

C. Une huile essentielle, semblable à l'essence de térébenthine ordinaire, complètement séparable du résène par distillation dans un courant de vapeur d'eau.

D. Des traces d'acide succinique, un peu d'une matière amère et d'une matière colorante, de petites quantités d'impuretés et de l'eau.

Aucun des acides ainsi isolés ne possède d'indice propre de saponification. Ils donnent des réactions semblables à celles de la cholestérine, tandis que le résène donne des réactions très différentes.

100 parties de térébenthine du Jura contiennent :

Partie soluble dans le carbonate de sodium environ 53 %	*Partie soluble dans le carbonate d'ammonium :*	
	Acide piceapimarinique.	2-3 %
	Partie insoluble dans le carbonate d'ammonium :	
	Acide piceapimarinique	1,5-2 %
	Acide α-piceapimarolique. } Acide β-piceapimarolique. } ensemble	48 50 »
Partie insoluble dans le carbonate de sodium (environ 45 %)	Huile essentielle.	32-33 %
	Juroresène.	10-12 »
(Environ 2 %	Traces d'acide succinique, matière colorante, principe amer, impuretés et eau	1-2 %

M. Vèzes.

Sur la térébenthine du Pinus Pinaster (térébenthine de Bordeaux).

Par **MM. A. Tschirch** et **E. Brüning**.

(*Archiv. der Pharm.*, t. CCXXXVIII, p. 630-648 ; novembre 1900).

La térébenthine française ou térébenthine de Bordeaux est fournie par le Pinus Pinaster Solander ou Pinus maritima Poiret. Cet arbre est répandu principalement dans le Sud-Ouest de la France, dans les départements de la Gironde et des Landes. La méthode employée pour sa récolte a été décrite par Mathieu (*Flore forestière*, 1877, p. 353) et par Flückiger (*Pharmak. d. Pflanzenreichs*, t. II, p. 65).

A l'état frais, la térébenthine de Bordeaux est liquide et transparente, mais elle se trouble bientôt au contact de l'air, et devient laiteuse et visqueuse. Celle du commerce possède la consistance du miel épais, elle est trouble et granuleuse. Après un long repos, elle se sépare en deux couches ; la couche supérieure est un liquide épais, limpide et de couleur plus ou moins foncée, tandis que la couche inférieure est solide et que l'examen microscopique y révèle la présence d'une masse de petits cristaux grenus. Ce dépôt se redissout à chaud, et ne reparaît par refroidissement qu'au bout d'un temps assez long. La térébenthine de Bordeaux possède une odeur peu agréable, un goût aigre, amer et nauséabond. L'huile essentielle qu'elle contient est lævogyre.

Baup (*Ann. de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXI, p. 108 ; 1826) paraît être le premier [1] qui ait étudié la térébenthine française et la colophane qui en dérive. Il a réussi à en extraire un acide, auquel il a donné le nom d'acide pinique. Laurent (*Ann. de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXII, p. 383 ; 1839) retira des dépôts qu'elle fournit un acide cristallisé, qu'il nomma acide pimarique. Cet acide, que l'on peut obtenir aussi à partir de la colophane de Bordeaux, est, d'après Laurent, isomère des acides pinique et sylvique ($C = 79,7$ % ; $H = 9,7$ %) ; il donne des sels normaux et des sels acides. Duvernoy (*Ann. de Liebig*, t. CXLVIII, p. 143 ; 1868) confirma la formule $C^{20}H^{30}O^{2}$ adoptée pour cet acide. Depuis lors, Flückiger (*Journ. für prakt. Chemie*, t. CI, p. 240 ; 1867), Bruylants (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 2e série, t. XLI, p. 539, et t. XLII, p. 370 ; 1876), Siewert (*Ztschr. ges. Naturw.*, t. XIV, p. 311 ; 1859), Liebermann (*Berichte*, t. XVII, p. 1884 ; 1884), Haller (*Berichte*, t. XVIII, p. 2165 ; 1885), Dietrich (*Thèse Berne*, 1883), Ducommun (*Thèse Berne*, 1885), ont poursuivi la même étude et proposé pour l'acide pimarique diverses formules.

Cailliot (*Bull. Soc. Chim.*, t XXI, p. 387 ; 1874) ayant observé que l'acide pimarique des auteurs précédents est un mélange d'acide dextropimarique, d'acide pyromarique, et d'un autre acide lævogyre, Vesterberg (*Berichte*, t. XVIII, p. 3331 ; 1885 — t. XIX, p. 2167 ; 1886 — t. XX, p. 3248 ; 1887) confirma ce résultat. Il obtint un acide dextropimarique, fondant à 210°-211°, fortement dextrogyre ($[\alpha]_D = +72°,5$), correspondant à la formule $C^{20}H^{30}O^{2}$. L'eau mère fournit un second acide, l'acide

(1) Avant Baup, il conviendrait aussi de citer Bonastre (*Journal de Pharmacie*, t. VIII, p. 574 ; 1822), qui déclare expressément avoir étudié la térébenthine de Bordeaux, et y a observé la présence d'une résine neutre (sous-résine). M. V.

lœvopimarique, fondant à 140°-150°, très fortement lœvogyre ($[\alpha]_D = -272°$), isomère du précédent, cristallisable comme lui. Enfin l'eau mère de la préparation des sels de sodium de ces acides fournit un troisième acide, qui est vraisemblablement l'acide pimarique de Haller.

Matière première

La térébenthine de Bordeaux employée dans ces recherches a été reçue directement de Bordeaux par l'intermédiaire de la Maison C. Haaf, de Berne. C'était une masse épaisse, trouble, très visqueuse, colorée en jaune brun, opaque, granuleuse, et laissant voir sous le microscope des cristaux grenus, d'aspect caractéristique. Elle avait une odeur spéciale, peu agréable, et un goût amer. Sa solution alcoolique rougissait faiblement le tournesol. Elle était soluble dans l'éther, les alcools éthylique, méthylique et amylique, l'acétone, la benzine, le chloroforme, l'acide acétique, l'éther acétique, l'éther de pétrole, l'essence de térébenthine, le chlorure de carbone, le sulfure de carbone, le toluène ; elle était insoluble dans l'eau, mais lui communiquait, à chaud, un goût amer. La recherche du méthoxyle par la réaction de Zeisel modifiée par Benedict et Grüssner n'a donné aucun résultat.

La mesure des indices d'acide et de saponification a donné :

Indice d'acide

Poids de térébenthine (grammes)	Volumes de potasse N/2 (centimètres cubes)	Indice d'acide	Observations
1	4,417	123,67	Titrage direct
1	4,399	122,99	»
1	4,415	123,62	»
1	4,429	124,01	Titrage indirect
1	4,415	123,62	»
1	4,415	123,62	»

Indice de saponification

Poids de térébenthine (grammes)	Durée de la digestion (heures)	Vol. de potasse N/2 (centimètres cubes)	Indice de saponification	Observations
1	24	4,512	126,33	A froid
1	2 × 24	4,514	126,39	»
1	3 × 24	4,515	126,42	»
1	8 × 24	4,513	126,36	»
1	1	4,499	125,97	A chaud
1	2	4,508	126,22	»
1	3	4,517	126,47	»
1	8	4,491	125,74	»

On voit que les indices d'acide et de saponification sont sensiblement les mêmes.

Distillation sèche. — Une distillation sèche fractionnée a fourni de petites quantités d'acides succinique, formique et acétique.

Principe amer. — On a obtenu aussi un principe amer incristallisable, reconnaissable aux réactions caractéristiques que donne sa solution aqueuse. On n'a pu découvrir de glucose parmi ses produits de dédoublement.

Méthode de recherche. — La méthode employée dans ces recherches a été la méthode usuelle, par extraction fractionnée au moyen de solutions alcalines à 1 %. L'huile essentielle se sépare très difficilement du résène. Ce dernier n'a pu être obtenu à l'état solide et pur. Il est soluble dans tous les dissolvants, sauf l'eau. C'est une masse épaisse, jaune foncé, transparente, résistant aux alcalis, fortement fluorescente.

Détail des recherches. — I. Acides résiniques

A. *Extraction par le carbonate d'ammonium. Acide pimarinique.* — Treize extractions au moyen d'une solution de carbonate d'ammonium à 1 % suffisent pour ôter à la solution éthérée de la térébenthine de Bordeaux la totalité de ses constituants solubles dans ce réactif. Le produit obtenu est incolore dès le début : il forme environ 6,5 % du poids de térébenthine employée. Il est amorphe, et n'est point dédoublé par l'acétate de plomb. A l'état pur, il forme une poudre amorphe légère, blanche, dénuée d'odeur et de goût. Elle se dissout dans les mêmes dissolvants que la térébenthine. Sa solution alcoolique possède une réaction faiblement acide et n'a point de pouvoir rotatoire. Cet acide fond à 118°-119° ; il ne contient pas de groupes méthoxyles.

Les réactions de la cholestérine donnent les résultats suivants :

1° Réaction de Liebermann. Colorations successives : rouge, violet, bleu, rouge foncé, vert olive, vert brunâtre ;

2° Réaction de Salkowski et Hesse. Chloroforme : incolore. Acide sulfurique : jaune brun, avec fluorescence. Gouttes incolores ;

3° Réaction de Mach. Violet rouge, puis vert olive ;

4° Réaction de Tschugraeff. Liquide rose, avec fluorescence jaune verdâtre analogue à celle de l'éosine. Au bout de deux heures, le liquide est devenu rouge sale, et la fluorescence persiste.

L'analyse élémentaire de cet acide, desséché dans un exsiccateur, a donné :

	Trouvé 1	2	3	moy.	Calculé pour $C^{14}H^{22}O^2$
C.	75,91	75,71	75,71	75,77	75,67
H.	10,07	9,99	10,01	10,02	10,00

Cet acide a reçu le nom d'acide pimarinique. Il est homologue de l'acide piceapimarinique de la térébenthine du Jura.

Son titrage a donné :

1° 1 gramme d'acide neutralise, par titrage direct, 8,998 c. c. de potasse N/2. Indice d'acide : 251,94.

2° 1 gramme d'acide, saponifié à froid par un excès de potasse N/2, après 24 heures de digestion, a neutralisé 9,124 c. c. Indice de saponification à froid : 255,47 ;

3° 1 gramme d'acide, saponifié à chaud par 1 heure de digestion au réfrigérant ascendant avec un excès de potasse N/2, a neutralisé 9,117 c. c. Indice de saponification à chaud : 255,27 ;

On voit que la soi-disant saponification n'exige pas plus d'alcali que la neutralisation simple.

L'étude de la basicité de l'acide pimarinique résulte du premier de ces titrages : on en déduit en effet, pour la composition du sel de potassium :

	Trouvé	Calculé pour $C^{14}H^{21}KO^2$
K %.	17,54	17,56

L'acide pimarinique est donc monobasique.

B. *Extraction par le carbonate de sodium. Acide brut.* — Il a fallu vingt-trois extractions au moyen d'une solution de carbonate de sodium à 1 % pour enlever à la matière tous ses produits acides : les extractions postérieures à la potasse caustique n'ont rien enlevé. Le rendement en acide brut atteint 51-52 %. Les premières portions sont colorées ; par redissolution dans l'éther, et agitation avec une solution de carbonate de sodium, on a isolé une trace d'une matière colorante brun clair.

L'acide brut est soluble dans les mêmes dissolvants que l'acide pimarinique. Sa solution alcoolique est faiblement acide et dénuée d'activité optique.

Indice d'acide

Poids d'acide (grammes)	Volumes de potasse N/2 centimètres cubes	Indice d'acide	Observations
1	6,127	171,55	Titrage direct
1	6,158	172,42	»
1	6,126	170.52	»
1	6,132	171,69	Titrage indirect
1	6,141	171,94	»
1	6,134	171,75	»

Indice de saponification

Poids d'acide (grammes)	Durée de la digestion (heures)	Vol. de potasse N/2 (centimètres cubes)	Indice de saponification	Observations
1	24	6,221	174,18	A froid
1	2 × 24	6,202	173,65	»
1	3 × 24	6,215	174,02	»
1	8 × 24	6,227	174,35	»
1	1	6,160	172,48	A chaud
1	2	6,203	173,68	»
1	4	6,155	172,34	»
1	8	6,144	172,03	»

Ici encore, il y a identité entre les indices d'acide et de saponification.

Les réactions de la cholestérine donnent :

1° Réaction de Liebermann. Colorations successives : rouge, violet, bleu, rouge foncé, vert olive.

2° Réaction de Salkowski et Hesse. Chloroforme : incolore. Acide sulfurique : jaune brun, avec fluorescence. Gouttes incolores.

3° Réaction de Mach. Rouge violet, puis vert olive.

4° Réaction de Tschugraeff. Liquide rose, avec fluorescence jaune verdâtre, analogue à celle de l'éosine. Au bout de deux heures, le liquide est devenu rouge sale et la fluorescence persiste.

C. *Acide pimarique.* — Après plusieurs semaines de repos, une solution d'acide brut dans l'alcool méthylique donne, avec un dépôt amorphe, une quantité assez grande d'acide pimarique. On le purifie par recristallisation dans l'alcool méthylique. Ses solutions alcooliques l'abandonnent toujours sous forme de masses cristallines arrondies, qui se transforment parfois en concrétions plus compactes. En solution concentrée, on obtient des croûtes dures, sur lesquelles on peut encore reconnaître nettement

la forme cristalline de l'acide pimarique. Ces produits sont ainsi très faciles à distinguer des cristaux tricliniques de l'acide abiétique. On n'est point parvenu à les séparer en trois acides, comme l'a indiqué Vesterberg.

L'acide pimarique pur commence à suinter vers 138° et fond complètement à 144°-146°. Ce point de fusion n'est pas modifié par plusieurs recristallisations.

L'acide pimarique pur se dissout complètement et sans aucune coloration dans tous les dissolvants antérieurement énumérés. Sa solution alcoolique est faiblement acide et sans action sur la lumière polarisée. Il ne contient pas de groupe méthoxyle.

Son analyse élémentaire a donné :

	Trouvé				Calculé pour $C^{20}H^{30}O^2$
	1	2	3	moy.	
C.	79,38	79,51	79,41	79,43	79,47
H.	10,01	9,92	9,94	9,95	9,94

La formule de l'acide pimarique est donc bien celle que Laurent et Duvernoy ont indiquée autrefois et que Vesterberg a confirmée. Comme contrôle, on a terminé son poids moléculaire, en employant comme dissolvant l'acétone (constante, 16°,94) :

Trouvé						Calculé pour $C^{20}H^{30}O^2$
1	2	3	4	5	moyenne	
281	304	295	290	281	291	302

L'acide pimarique ne donne pas d'indice spécial de saponification et se distingue par là de l'acide abiétique :

1° 1 gramme d'acide neutralise, par titrage direct, 6,631 c. c. de potasse N/2. Indice d'acide : 185,66.

2° 1 gramme d'acide, saponifié à froid par un excès de potasse N/2, après 24 heures de digestion, a neutralisé 6,642 c. c. Indice de saponification à froid : 185,97.

3° 1 gramme d'acide, saponifié à chaud par 1 heure de digestion au réfrigérant ascendant avec un excès de potasse N/2, a neutralisé 6,639 c. c. Indice de saponification à chaud : 185,39.

Les sels de l'acide pimarique ont été préparés comme ceux de l'acide picéapimarique (Voir le Mémoire précédent). Leur analyse a donné :

	Trouvé	Calculé pour le sel neutre
Sel de potassium : K $^0/_0$	10,89	11,47
Sel de calcium : Ca $^0/_0$	6,24	6,23
Sel de plomb : Pb $^0/_0$	25.87	25,46
Sel d'argent : Ag. $_0/_0$	26,37	26.40

D'autre part, le titrage direct de l'acide pimarique a donné, pour 1 gramme d'acide, 6,631 c. c. de potasse N/2, soit 0,1293 gr. de potassium. Calculé pour $C^{20}H^{29}KO^2$ correspondant à 1 gramme d'acide, 0,1291 gr. de potassium. L'acide pimarique est donc monobasique.

Les réactions de la cholestérine donnent :

1° Réaction de Liebermann. Colorations successives : rouge, violet, bleu, rouge foncé, vert-olive, brun jaune.

2° Réaction de Salkowski et Hesse. Chloroforme : incolore. Acide sulfurique : brun jaune, puis brun rouge, avec fluorescence. Gouttes incolores.

3° Réaction de Mach. Violet rouge, bleuâtre.

4° Réaction de Tschugraeff. Le liquide devient rose avec fluorescence jaune verdâtre. Au bout de 2 heures, le liquide est passé au vert jaunâtre foncé, la fluorescence persiste.

L'acide pimarique préparé par la méthode indiquée plus haut s'étant montré inactif vis-à-vis de la lumière polarisée, on a traité de la colophane de Bordeaux d'après l'ancienne méthode (digestion avec de l'alcool dilué et dissolution du résidu dans l'alcool fort). Ces solutions ont fourni des cristaux possédant l'aspect caractéristique de l'acide pimarique.

Après plusieurs recristallisations, le point de fusion est resté constant à 144°-145°, l'acide ayant commencé à suinter vers 138°.

Son analyse élémentaire a donné :

	Trouvé			Calculé pour $C^{20}H^{30}O^2$
	1	2	moy.	
C.	79,40	79,48	79,44	79,47
H.	9,94	9,98	9,96	9,95

Les réactions de la cholestérine donnèrent le même résultat qu'avec l'acide préparé par notre méthode. Mais une solution alcoolique à 5 $^0/_0$ donna pour $[\alpha]_D$ des valeurs variant de — 4,66° à — 5,33°.

On doit conclure de là que l'inactivité optique de l'acide pimarique préparé par notre méthode tient à son mode de préparation.

Comme l'acide pimarique décrit par Vesterberg est un mélange d'un acide dextrogyre avec un acide fortement loevogyre, et avec un troisième acide dont l'étude n'a point été poursuivie, les variations observées pour le pouvoir rotatoire doivent s'expliquer par ce fait, que ces trois composants sont mélangés en proportions variables.

De la colophane d'Amérique a été traitée par l'ancienne méthode (digestion avec l'alcool dilué et dissolution du résidu dans l'alcool méthylique), en vue de préparer de l'acide abiétique, et de le comparer avec l'acide pimarique. La colophane employée était garantie de provenance américaine ; néanmoins, les cristaux que l'on en a extraits possédaient, non la forme de l'acide abiétique, mais la forme si caractéristique de l'acide pimarique. Après avoir été recristallisés jusqu'à ce qu'ils fussent parfaitement blancs et eussent un point de fusion constant, ils commençaient à suinter à 138° et fondaient complètement à 144°-145°. L'acide ainsi obtenu correspondait donc pleinement, comme point de fusion, à l'acide pimarique de la térébenthine de Bordeaux, tandis que l'acide abiétique fond, d'après Mach, à 153°-154°.

L'analyse de ce produit a donné :

	Trouvé				Calculé pour $C^{20}H^{30}O^2$
	1	2	3	moy.	
C.	79,46	79,40	79,50	79,45	79,47
H.	10,13	9,98	9,94	10,01	9,95

Mach attribue à l'acide abiétique de la colophane d'Amérique la formule $C^{19}H^{28}O^2$, qui exige : C % : 79,16 ; H % : 9,72.

La mesure des indices d'acide et de saponification a donné des résultats concordants :

1° 1 gramme d'acide neutralise, par titrage direct, 6,825 c. c. de potasse N/2. Indice d'acide : 191,10.

2° 1 gramme d'acide, saponifié à froid par un excès de potasse N/2, après 24 heures de digestion, a neutralisé 6,886 c. c. Indice de saponification à froid : 193.80.

3° 1 gramme d'acide, saponifié à chaud par 1 heure de digestion au réfrigérant ascendant avec un excès de potasse N/2, a neutralisé 6,877 c. c. Indice de saponification à chaud : 192,55.

Par titrage direct, 1 gramme d'acide exige donc 0,1330 gr. de potassium. Calculé pour $C^{20}H^{29}KO^2$ correspondant à 1 gramme d'acide, 0,1291 gr. de potassium.

Les réactions de la cholestérine donnent avec cet acide les mêmes résultats qu'avec l'acide pimarique.

L'acide pimarique ainsi obtenu à partir de la colophane américaine est dextrogyre et donne : $[\alpha]_D = + 19°,66$.

Au contraire, deux autres échantillons de colophane américaine ont fourni uniquement de l'acide abiétique.

On a admis jusqu'à présent que ces deux produits fondamentaux, la colophane d'Amérique et le galipot de France, contiennent deux acides différents, l'acide abiétique pour la colophane, l'acide pimarique pour le galipot. Il résulte des faits qui viennent d'être cités, que les choses ne sont pas tout à fait aussi simples : la colophane d'Amérique ne contient pas seulement de l'acide abiétique, le galipot français ne contient pas seulement de l'acide pimarique.

C'est ainsi que Valente (*Atti di R. Accad. Dei Lincei*, 4e série, t. I, p. 13 ; 1884) a retiré d'un échantillon de colophane américaine [1] un acide qui, d'après ses propriétés, doit être de l'acide dextropimarique impur. Rimbach (*Berichte d. pharm. Ges.*, année 1896, p. 81) a extrait de même de la colophane d'Amérique, avec de l'acide abiétique, des quantités notables d'acide dextropimarique ; et. d'une résine de provenance française, de l'acide abiétique. Mach (*Monatsh. f. Chem.* t. XV, p. 627 ; 1894) n'a pas pu toujours obtenir de l'acide abiétique en partant de colophane américaine ; quelques échantillons lui ont donné surtout des produits incristallisables. Le galipot français n'a pas fourni au même auteur d'acide pimarique, mais seulement de l'acide abiétique ; quelques échantillons lui ont donné surtout des produits incristallisables.

Ducommun a retiré de la résine du picea vulgaris de petites quantités d'acide abiétique, tandis que nous en avons retiré de l'acide pimarique. Le pinus sylvestris lui a fourni ces deux acides, la colophane provenant du tronc fournissant de l'acide pimarique, celle des racines donnant de l'acide abiétique.

Toutes ces données montrent combien il est important d'appliquer toujours aux recherches faites sur la résine des conifères le principe fondamental déjà indiqué par l'un de nous (A. Tschirch, *Die Harze und die Harzbehälter*) « n'étudier que des résines de provenance bien déterminée, et non des produits commerciaux ; les différencier soigneusement par leur origine et les traitements ultérieurs qu'elles ont subis ». Cette méthode est la seule qui permette de faire des progrès dans l'étude des résines.

Il faudra donc soumettre à une étude distincte la résine de chacune des espèces de pins américains. Le commerce emploie en effet le nom de colophane pour désigner des matières d'origine variée, qui ne viennent pas toujours d'Amérique (par exemple colophane de France, colophane d'Autriche), ce qui rend la confusion facile. D'après cela, il n'est pas absolument établi que la colophane employée dans les recherches citées plus haut, et qui nous a été fournie comme un produit « américain » d'origine garantie, fût bien réellement de la colophane américaine pure Si elle se trouvait mélangée de colophane autrichienne ou française, les résultats obtenus s'expliquent d'eux-mêmes.

Un examen rapide de la résine du pinus palustris, que le Prof. Trimble nous a envoyée d'Amérique, nous a montré qu'elle fournit seulement de l'acide abiétique.

D. *Acides α et β-pimaroliques.* — Les eaux-mères de la cristallisation de l'acide pimarique, qui ne fournissent plus de cristaux, donnent par l'acétate de plomb des acides α et β-pimaroliques. Le premier fournit un sel de plomb insoluble dans l'alcool, le second un sel de plomb soluble. Ces deux acides sont amorphes, se dissolvent dans les mêmes dissolvants que l'acide pimarique. Leur solution alcoolique est faiblement acide, et n'agit pas sur la lumière polarisée.

(1) Ceci est inexact : Valente dit expressément (*loc. cit.*, p. 13, ligne 22) qu'il a opéré sur une matière « qui est vendue dans le commerce sous le nom de colophane de Bordeaux ». Il n'est donc pas surprenant qu'il y ait trouvé de l'acide pimarique. M. V.

L'acide α-pimarolique commence à suinter vers 89° et fond complètement à 90°-91°.
L'acide β-pimarolique suinte vers 86° et fond complètement à 89°-90°.
Les réactions de la cholestérine donnent les mêmes résultats avec ces deux acides :
1° Réaction de Liebermann. Colorations successives : rouge, violet, bleu, rouge foncé, vert brunâtre.
2° Réaction de Salkowski et Hesse. Chloroforme : incolore. Acide sulfurique : jaune brun, avec fluorescence. Gouttes incolores.
3° Réaction de Mach. Violet rouge, bleuâtre.
4° Réaction de Tschugraeff. Le liquide devient rose, avec fluorescence jaune verdâtre. Au bout de 2 heures, il devient brun jaune sale, la fluorescence restant visible.
Les deux acides, desséchés sur de l'acide sulfurique concentré, ont donné à l'analyse :

	Acide α-pimarolique				Acide β-pimarolique			
	1	2	3	moy.	1	2	3	moy.
C.	78,79	78,73	78,69	78,73	78,92	78,71	78,81	78,81
H.	9,54	9,74	9,67	9,65	9,57	9,50	9,65	9,57

Le calcul donne :

	$C^{18}H^{26}O^2$	$C^{18}H^{28}O^2$	$C^{19}H^{28}O^2$	$C^{19}H^{30}O^2$
C	78,83	78,26	79,16	78,62
H	9,49	10,15	9,73	10,34

On admet alors pour les deux acides pimaroliques la formule $C^{18}H^{26}O^2$. Ils sont isomères et homologues avec l'acide abiétique et l'acide pimarique.
Titrage direct : 1 gramme d'acide α neutralise 6,997 c. c. de potasse N/2. Indice d'acide : 195,91.
Titrage direct : 1 gramme d'acide β exige 7,016 c. c. Indice d'acide : 196,44.
Saponification à froid (24 heures). 1 gramme d'acide α neutralise 7,124 c. c. Indice de saponification à froid : 199,47.
Saponification à froid, 1 gramme d'acide β exige 7, 119 c. c. Indice de saponification à froid : 199,33.
Saponification à chaud (1 heure). 1 gramme d'acide α neutralise 6,976 c. c. Indice de saponification à chaud : 195,32.
Saponification à chaud. 1 gramme d'acide β exige 7,102 c. c. Indice de saponification à chaud : 198,85.
On voit par ces chiffres que la soi-disant saponification n'exige pas plus d'alcali que la neutralisation simple.
On n'a pas préparé de sels de ces acides, mais on s'est servi des titrages précédents pour déterminer la composition des sels de potassium : on trouve, pour la quantité de potassium fixée par titrage direct sur 1 gramme d'acide :

	Acide α-pimarolique	Acide β-pimarolique	Calculé pour $C^{18}H^{25}KO^2$
K.	0,1364	0,1368	0,1423

Les deux acides pimaroliques sont donc monobasiques.

II. — Bordorésène

Quand la solution éthérée a été épuisée par les alcalis, et que l'éther en a été éliminé par distillation, il reste un résène mélangé à l'huile essentielle. La distillation dans un courant de vapeur d'eau, avec addition de potasse, ne permet que très difficilement de débarrasser ce résène de l'huile essentielle. Celle-ci comprend en effet deux parties, l'une très volatile, l'autre peu volatile. Le résène, qui est complètement soluble dans tous les dissolvants, est mou et n'a pu être obtenu à l'état solide. On a vainement essayé de l'évaporer au bain marie, de le dessécher dans un exsiccateur, de le précipiter plusieurs fois par l'eau acidulée ; un échantillon est même resté mou après dix mois de séjour dans un exsiccateur.
Cela étant, il n'a pas été possible d'en faire l'analyse élémentaire.
Le bordorésène possède une couleur brun clair, avec une forte fluorescence vert jaunâtre ; il est complètement transparent, dénué de goût et d'odeur. Sa consistance est visqueuse. Il résiste parfaitement aux alcalis. Il forme 5 $^0/_0$ à 6 $^0/_0$ de la térébenthine employée.
Les réactions de la cholestérine ont donné avec lui les résultats suivants :
1° Réaction de Liebermann. Colorations successives : rougeâtre, brun rouge, brun.
2° Réaction de Salkowski et de Hesse. Chloroforme : jaune clair. Acide sulfurique : jaune d'or avec fluorescence. Gouttes brunâtres ;
3° Réaction de Mach. Rougeâtre, vert olive ;
4° Réaction de Tschugraeff. Le liquide reste incolore, et il ne se produit aucune fluorescence.
Réaction des résines sur l'hydrate de chloral. — La solubilité des résines dans le chloral a été étudiée par Flückiger (*Arch. d. pharm.*, 1871), puis par Hirschsohn et par Schär et Mauch (*Thèse* Strasbourg, 1898), qui ont employé une solution particulière de chloral comme réactif des résines. Ces derniers auteurs ont trouvé que, en 2 ou 3 heures, les résines des conifères se dissolvent complètement dans 5 parties d'une solution aqueuse d'hydrate de chloral à 80 $^0/_0$, tandis que les résines des diptérocarpées ne donnent pas dans ces conditions une solution claire.
Nous avons essayé d'appliquer cette réaction aux constituants des résines de conifères que nous avons isolés. Nous avons trouvé que les acides résiniques se dissolvent mal à froid, facilement à chaud dans la solution à 80 $^0/_0$ d'hydrate de chloral, tandis que les résènes, à l'exception du laricorésène, y sont

complètement insolubles. Les essais ont porté aussi sur quelques autres corps : les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Noms	Solubilité dans l'hydrate de chloral à 80 %		
Acide canadolique	peu soluble à froid,	très soluble à chaud,	solution incolore.
Acide canadinique	»	»	»
Acide α-canadinolique	»	»	»
Acide β-canadinolique	»	»	»
Acide piceapimarique	»	»	»
Acide piceapimarinique	»	»	»
Acide α-piceapimarolique	»	»	»
Acide β-piceapimarolique	»	»	»
Acide pimarique	»	»	»
Acide pimarinique	»	»	»
Acids α-pimarolique	»	»	»
Acide β-pimarolique	»	»	»
Acide laricinolique	»	»	»
Acide α-larinolique	»	»	»
Acide β-larinolique	»	»	»
Acide abiétolique	»	»	»
Acide abiéninique	»	»	»
Acide α-abiétinolique	»	»	»
Acide β-abiétinolique	»	»	»
Canadorésène	insoluble à froid, insoluble à chaud.		
Jurorésène	»	»	
Bordorésène	»	»	
Laricorésène	donne à chaud une solution claire, de couleur jaune.		
Abiétorésène	insoluble à froid, insoluble à chaud.		
Dracorésène	très soluble à chaud, solution jaune clair.		
Myroxorésène	»	»	brun-rouge foncé.
Myroxocarpine	soluble à froid et à chaud, solution jaune clair.		
Myroxine	insoluble à froid et à chaud.		
α-panaxrésène	soluble à chaud, solution jaune.		
β-panaxrésène	»	»	jaune rougeâtre.
Olibanorésène	soluble à froid, solution jaune clair.		
α-dammarorésène	soluble à froid et à chaud, solution incolore.		
β-dammarorésène	insoluble à froid et à chaud.		
α-copalorésène	soluble à froid et à chaud, solution jaune.		
β-copalorésène	»	»	»
α-alban	insoluble à froid et à chaud.		

Les résènes peuvent ainsi se diviser en deux classes au point de vue de leur action sur la solution d'hydrate de chloral : la première comprend les résènes insolubles à froid et à chaud (canadorésène, jurorésène, bordorésène, abiétorésène, myroxine, β-dammarorésène, α-alban) ; la seconde comprend tous les autres résènes, qui sont solubles, soit à froid, soit tout au moins à chaud.

III. — Huile essentielle

L'huile essentielle est difficile à séparer complètement du résène. La majeure partie (25 % à 26 %) est assez volatile. Le reste (3 % à 4 %) est très peu volatil, se résinifie facilement, et prend une consistance visqueuse.

L'huile essentielle fraîchement distillée est un liquide limpide, très mobile, possédant l'odeur caractéristique de l'essence de térébenthine. Son poids spécifique à 15° est 0,865. Elle bout entre 150° et 175°. Son goût est fort, un peu brûlant. Elle se mêle en toutes proportions avec l'alcool absolu, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme. A l'état frais, elle est neutre ; le contact prolongé de l'air lui donne une coloration jaunâtre et une réaction faiblement acide. Abandonnée longtemps à elle-même, elle se résinifie, et donne une petite quantité d'une masse résineuse de consistance visqueuse et de couleur jaunâtre.

Résinification de l'essence de térébenthine. — Les chimistes qui ont étudié les résines se sont souvent demandé si celles-ci résultent de l'oxydation de l'essence à l'air, ou si elles se produisent physiologiquement dans l'organisme des plantes ; et cette question n'a jamais été positivement résolue. Rose (*Ann. de Pogg.*, t. XXXIII. p. 33, 1834 ; — t. XLVI, p. 322 ; — t. XLVIII, p. 61 ; — t. XLIX, p. 219 ; — t. LIII, p. 365, 1841), Wöhler et Gottschalk (*Ann. de Liebig*, t. XLVII, p. 237, 1843), Cailliot (*Ann. de chimie et physique*, 3e série, t. XXI, p. 27, 1847), Schwanert (*Ann. de Liebig.*, t. CXXVIII, p. 77, 1863), Maly (*Ann. de Liebig*, t. CXXIX, p. 94, et t. CXXXII, p. 249, 1864), Schreder (*Ann. de Liebig*, t. CLXXII, p. 93, 1874), Hlasiwetz (*Ann. de Liebig*, t. CXLIII, p. 290, 1867), Franchimont (*Arch. néer. des sc. ex. et nat.*, t. VI, p. 426, 1871), Dietrich (*Thèse* Berne, 1883), ont essayé de préparer des acides résiniques en oxydant l'essence, et aucun d'eux n'a pu y parvenir. En revanche, Liebermann (*Berichte*, t. XVII, p. 1884, 1884), Haller (*Berichte*, t. XVIII, p. 2165, 1885), Vesterberg (*Berichte*, t. XIX, p. 2167, 1886) ont réussi, en faisant agir le phosphore rouge et l'acide iodhydrique sur des acides résiniques extraits des conifères, à préparer des carbures terpéniques.

Par là se trouve établi un lien chimique entre les terpènes, principalement les polyterpènes et les résines terpéniques. Il est vraisemblable, conformément à l'idée émise par l'un de nous (A. Tschirch,

Die Harze und die Harzbehälter, p. 327), que les acides résiniques ne sont pas des dérivés des huiles essentielles, mais que les uns et les autres sont des dérivés d'une même substance mère.

Nous avons abordé nous aussi l'étude de l'oxydation de l'essence et des produits qui en résultent. 500 grammes d'essence de térébenthine française ont été abandonnés au contact de l'air dans un vase peu profond. Au bout de six mois la résinification a été complète. Le résidu jaune et visqueux avait une réaction faiblement acide. Dissous dans l'éther, agité avec une solution de carbonate de sodium à 1 %, et versé dans un excès d'eau acidulée, il n'a donné qu'un très faible précipité, coloré en jaune pâle, et dont le poids, après dessiccation, ne dépassait pas 0,5 gr. De nouvelles extractions au carbonate d'ammonium et à la potasse ne donnèrent rien de plus. Le corps ainsi obtenu est incristallisable ; il fond à 84°-86° ; sa solution alcoolique est faiblement acide.

La solution éthérée, ainsi épuisée par les alcalis, a donné, après élimination de l'éther, un résidu mou, coloré en jaune. Ce résidu, distillé dans un courant de vapeur d'eau avec addition d'alcali, donna encore des traces d'huile essentielle, qui du reste se résinifia aussitôt. Le résidu était inattaquable par les alcalis ; il se dissolvait dans tous les dissolvants usuels, et était incristallisable. Il demeura mou, même après plusieurs mois de distillation dans un courant de vapeur d'eau. Par toutes ces propriétés, il rappelait le bordorésène.

Ce n'est qu'après plusieurs mois de séjour dans un exsiccateur au-dessus d'acide sulfurique concentré, qu'il a été possible de l'obtenir à l'état solide et pulvérisable. On obtint ainsi une poudre brune. Tous les essais faits en vue de la purifier restèrent infructueux.

Ce corps fond entre 120° et 130°. Son analyse a donné :

	Trouvé				Calculé pour $C^{20}H^{34}O$
	1	2	3	4	
C.	82,72	82,98	82,80	82,82	82,75
H.	11,54	11,71	11,55	11,60	11,78

C'est donc un homologue du jurorésène.

Il n'y a pas lieu d'attribuer à cette analyse une trop grande importance, puisqu'il n'a pas été possible de la faire porter sur un corps complètement incolore. Néanmoins on peut conclure de cette recherche que l'oxydation de l'essence de térébenthine à l'air donne principalement un résène, et très peu d'acide résinique. Par là se trouve rendue assez vraisemblable cette hypothèse, que les résènes des résines terpéniques ont des relations plus étroites avec les terpènes, que les acides résiniques. Ces résènes prennent-ils naissance dans la résinification de l'huile essentielle après sa sortie de l'arbre ? Ceci ne paraît pas très vraisemblable : on peut penser tout aussi bien que cette transformation s'effectue dans l'arbre même.

Résultats généraux et composition quantitative

Il résulte des faits signalés dans ce travail que la composition de la térébenthine de Bordeaux est la suivante :

A. Des acides résiniques.

Par extraction au moyen du carbonate d'ammonium, on obtient l'acide pimarinique $C^{14}H^{22}O^2$, amorphe.

Par extraction au moyen du carbonate de sodium, on obtient :

1° L'acide pimarique, $C^{20}H^{30}O^2$, cristallisé ;

2° Les acides α-pimarolique et β-pimarolique, tous deux amorphes et séparables par l'inégale solubilité de leur sel de plomb. Ils possèdent des propriétés très voisines et la même formule $C^{18}H^{26}O^2$. Ils sont homologues de l'acide abiétique et de l'acide pimarique, avec lequel ils ont beaucoup de ressemblance.

B. Un résène, complètement indifférent vis-à-vis des alcalis, et que l'on n'a pu obtenir à l'état pur et solide à cause de l'huile essentielle qu'il retient avec énergie.

C. Une huile essentielle, dont la portion principale est facilement volatile, l'autre partie étant peu volatile, difficile à séparer du résène, et facilement résinifiable.

D. Des traces d'acide succinique, un peu de matière amère, une matière colorante, de l'eau et diverses impuretés.

Les acides résiniques de la térébenthine de Bordeaux ne donnent pas d'indice de saponification différent de leur indice d'acide. Ils sont tous monobasiques.

100 parties de térébenthine de Bordeaux contiennent :

Partie soluble dans CO^3Na^2 (environ 64 %)	*Partie soluble dans le carbonate d'ammonium* :		
	Acide pimarinique		6-7 %
	Partie insoluble dans le carbonate d'ammonium		
	Acide pimarique		8-10 %
	Acide α-pimarolique		48-50 »
	Acide β-pimarolique		
Partie insoluble dans CO^3Na^2 (environ 34 %)	Huile essentielle.	partie volatile . . 25-26 %	28-29 »
		partie peu volatile 3-4 »	
	Resène		5-6 »
(environ 2 %)	Traces d'acide succinique, principe amer, matière colorante, eau et impuretés		1-2 %

M. Vèzes.

Les récentes études chimiques sur la colophane.

Par **M. W Fahrion.**

(*Zeitschrift für angewandte chemie*, 18 décembre 1900.)

M. Dieterich a publié récemment dans la *Zeitschrift für angewandte chemie* un article intitulé : *La détermination de la valeur des résines et les nouvelles découvertes chimiques.* Il y dit, entre autre choses, que la discussion qui a eu lieu dans les colonnes de la *Zeitschrift für angewandte chemie* (1), sur la colophane, n'a absolument rien prouvé (2). Je ne puis laisser passer cette remarquable affirmation. Elle ne sert, en effet, qu'à couvrir la retraite de M. Dieterich. Je jetterai, à ce sujet, un regard en arrière et je montrerai que M. Dieterich a passablement modifié, depuis deux ans, ses idées sur la colophane — il ne s'agit en effet ici, et je le fais expressément remarquer, que de cette résine. Je parlerai à mainte reprise du travail de Henriques (3), entrepris justement à la suite de cette discussion.

I. Composition de la colophane.— Dans sa revue des travaux publiés sur ce sujet, M. Dieterich écrit textuellement : D'après Flückiger, la colophane contient bien de l'acide abiétique mais à l'état de dérivé.

D'après Schmidt la colophane est essentiellement formée par un corps amorphe qu'il faut peut-être considérer comme l'anhydride de l'acide abiétique.

Maly admet que la colophane est, en grande partie, formée par des anhydrides.

Dietrich (4) conteste que la colophane s'hydrate avec formation d'acide abiétique.

Benedikt et Ulzer admettent que la colophane renferme un ou plusieurs acides, à côté d'anhydrides.

Néanmoins, bien que, comme il le dit lui-même (5), « les opinions et les découvertes de divers savants sur ce sujet soient très divergentes », Dieterich conclut néanmoins (6) que la colophane « est composée d'anhydride abiétique, de faibles traces d'acide protocatéchique et d'une petite portion de substances indifférentes ».

Lorsque j'ai osé, en me basant sur le travail de Benedikt et Ulzer (7) émettre un doute modeste sur ces considérations (8), on me déclara qu'elles n'étaient pas le fait de Dieterich lui-même mais que « c'étaient celles de pharmaciens et de chimistes dont l'autorité était sans conteste (9) ».Quand, plus tard, Schick (10), lui aussi, mit en doute les idées de Dieterich, la réponse fut moins hautaine et au lieu d'acide abiétique on ne parla plus sous le couvert de « savants renommés » que « d'anhydride abiétique ou d'acide abiétique amorphe comme on peut aussi l'admettre (11)». Henriques, ayant prouvé que la colophane ne renferme aucun anhydride, Dieterich se voit aujourd'hui forcé d'écrire : « L'anhydride abiétique n'est pas, comme des travaux récents l'ont montré, le constituant principal de la colophane (12) ».

II. Solubilité dans l'éther de pétrole. — Contrairement à ce qu'a affirmé Dieterich (13), à savoir que « la colophane est presque complètement soluble dans l'éther de pétrole, j'avais trouvé (14) 20,1 % de résidu insoluble dans ce liquide. Dieterich (15) conseilla de n'admettre ma communication « qu'avec une grande prudence » mais il accorda qu'il avait trouvé, dans la colophane, jusqu'à 7 % de résidu insoluble dans l'éther de pétrole. Plus tard (16), il fut bien forcé de convenir que mon travail « avait été confirmé » et que la colophane normale pouvait contenir jusqu'à 50 % de résidu insoluble dans l'éther de pétrole. Déjà à ce moment j'ai conseillé la prudence à Dieterich (17), cette prudence qu'il recommandait aux autres, et la suite a montré que diverses autres de ses données ne devaient être admises que « sous réserves ».

D'après Schick (18), la solubilité de la colophane dans l'éther de pétrole dépend de la quantité de ce dissolvant. Il a constaté, en outre, qu'en chauffant pendant longtemps la colophane à 320°, le résidu insoluble passait de 3,6 % à 0,5 %. Henriques (19) enfin est arrivé à séparer la colophane en acides solubles dans l'éther de pétrole, l'indice d'éther de cette fraction étant très faible, et en acides insolubles à indice d'éther élevé.

III. Indice d'acide, indice de saponification, indice d'éther, indice des éthers. — On entendait à l'origine, par saponification (20), le dédoublement des éthers des acides gras, par un excès d'alcali, réaction dans laquelle il se forme, comme on sait, de la glycérine et les sels alcalins des acides gras (savon). Quand on apprit, plus tard, à dédoubler les graisses par l'acide sulfurique concentré, par la vapeur d'eau surchauffée, etc., on appella aussi saponification ces réactions, bien qu'il ne s'y forme pas de savons. Avec d'autant plus de raison, on a pu donner ce nom à la transformation des acides libres et des anhydrides en savons par l'action d'un excès d'alcali. Ce terme nous vient de l'industrie où le fabricant parle de saponification quand il traite même un acide gras pur, comme l'oleïne, par un excès d'alcali. Pour un acide pur l'indice de saponification est égal à l'indice d'acide.

Cette signification étendue et toute naturelle a été très généralement admise. Je me bornerai, à ce sujet, à renvoyer le lecteur à Benedikt. Bien que cet auteur regarde la colophane comme formée surtout d'acide libre et d'un peu d'anhydride, il emploie de même dans son travail, que Dieterich déclare excellent (21), les termes « indice de saponification » et « indice d'éther ». En tous cas, Dieterich (22), qualifie de « dépassées » les idées de Benedikt sur la colophane. Dieterich part d'un point de vue erroné, il croit que quiconque a lu les propositions qu'il émet dans les « Helfenberger Annalen », doit les accepter aussitôt. Ces propositions sont, la colophane ne renfermant pas d'éthers, — ce qui, au reste, n'a été prouvé que par Henriques (23) il y a à rejeter non seulement l'indice des éthers, mais aussi l'indice de saponification, pour ne conserver que l'indice d'acide.

---

(1) Cf. *Zeits. f. angew. chem.*, **1898**, pp. 270, 316, 383, 434, 527, 784, 915, 1105, 1167; **1899**, pp. 27, 86, 100, 171, 172, 277, 373, 426. — (2) *Zeits. f. angew. chem.*, **1900**, p. 1081. — (3) *Chem. Rev*, 1899, p. 106.
(4) Par Dieterich. — (5) *Zeits. f. angew. chem.*, **1898**, 916. — (6) *Zeits. f. angew. chem.*, **1898**, 317.
(7) Benedikt et Ulzer, p. 212. — (8) *Zeits. f. angew chem.*, **1898**, 384. — (9) *Zeits. f. angew. chem.*, **1898**, 434. — (10) *Zeits. f. angew. chem.*, **1899**, 28. — (11) *Zeits. f. angew. chem.*, **1899**, 101.— (12) *Chem. Rev.*, **1899**, 109. — (13) *Zeits. f. angew. chem.*, **1900**, 1081. — (14) *Zeits. f. angew. chem.*, **1898**, 317.
(15) *Zeits. f. angew. chem.*, **1898**, 317. — (16) *Zeits. f. angew. chem.*, **1898**, 915. — (17) *Zeits. f. angew. chem.*, **1898**, 1106. — (18) *Zeits. f. angew. chem.*, **1898**, 1167. — (19) *Zeits f. angew. chem.*, **1899**, 27.
(20) *Chem. Rev.*, **1899**, 111. — (21) Cf. Benedikt et Ulzer, p. 53. — (22) *Zeits. f. angew. chem.*, **1898**, 434.
(23) *Zeits. f. angew. chem.*, **1898**, 435.

Cet indice ne doit pas être mesuré directement mais par contre-titration [1], c'est-à-dire qu'on doit traiter pendant deux heures, mais en tous cas jusqu'à ce qu'elle soit dissoute, la colophane par un excès de potasse alcoolique 1/2 N et titrer ensuite l'excès avec de l'acide sulfurique 1/2 N.

Dans son dernier article [2], Dieterich ne parle plus que de « sa lutte contre l'indice des éthers ». Il disait pourtant expressément auparavant [3] « qu'il fallait rayer l'indice de saponification de la colophane de la littérature et empêcher qu'on ne l'y retrouve ».

Il est logique de dire qu'un composé qui ne contient pas d'éthers ne peut avoir un indice des éthers. Mais comme la différence entre l'indice de saponification et l'indice d'acides de la colophane existe, il pouvait s'agir, tout au plus, de remplacer par un autre mot le terme « indice des éthers ».

Benedikt [4] avait proposé « Indice d'anhydrides » et Dieterich [5] déclarait aussitôt qu'il n'avait aucune objection à faire, ce terme n'étant pas en contradiction avec la composition de la colophane. Dans son ouvrage Benedikt, d'accord avec Henriques [6], estime juste le terme indice des éthers, en effet, il est depuis longtemps en usage pour le stearolacton qui n'est pas un éther et il indique la décomposition d'un corps où l'oxygène a la même fonction que dans un éther. En présence de ces faits, on peut bien dire que la « lutte » que Dieterich a menée à grand renfort de pathos n'était pas justifiée.

Dans l'article que j'ai publié il n'était pas question de l'indice des éthers. Il ne traitait pas des résines, mais des graisses et ce n'est que par hasard que j'ai déterminé l'indice de saponification et la teneur en composés non saponifiables de la glycérine [7]. Comme circonstance aggravante il y avait là « une ignorance complète des travaux faits sur ce sujet [8] » c'est-à-dire des « Helfenberger Annalen », car nul, hormis Dieterich, n'a jamais rien eu contre cette expression. Je fus aussitôt pris à partie [9] parce que Dieterich voulait empêcher que « certaines données erronées ne prissent rang sans réponse [10] ». Je puis, aujourd'hui, maintenir ce que j'avançais et c'est Dieterich, sans conteste, qui a enrichi ce sujet de diverses « données erronées ».

En vain je déclarais [11] que la contre-titration était, à proprement parler, une saponification, on me répondit que les deux choses n'avaient rien de commun, qu'il ne s'agissait que « d'une combinaison des acides résineux avec emploi simultané de la lessive comme dissolvant [12] ».

Schick [13] montra, par une série d'expériences, que l'indice d'acides déterminé par la méthode de Dieterich était, comme on pouvait le prévoir, intermédiaire entre l'indice d'acide déterminé par voie directe et l'indice de saponification ; il disait que la méthode de Dieterich ne se basait sur rien.

Heupel [14] prouva, par de nombreux exemples, que l'indice de Dieterich était inadmissible en pratique et qu'il était essentiel de distinguer entre l'indice d'acide et l'indice de saponification.

Ce qui avait surtout conduit Dieterich à son procédé [15] c'est le fait que les valeurs qu'il lui donnait étaient celles qui concordaient le mieux avec celles qu'il calculait pour l'anhydride abiétique. Depuis que Dieterich admet que ce composé n'est pas le constituant principal de la colophane et que les chiffres obtenus par son procédé [16] « ne peuvent plus être conservés », il doit aussi reconnaître comme fondée la critique de Schick. En traitant la colophane par un excès de lessive alcaline on ne détermine ni l'indice de saponification ni l'indice d'acide. Du reste, il faudrait encore prouver qu'au bout de 2 heures la saponification est complète. Néanmoins le procédé de Dieterich a pris rang dans le D. A. B. Pour la plupart des chimistes l'opinion de Henriques devrait prévaloir. A la fin de son mémoire, si souvent cité par nous, il montre clairement qu'il faut conserver, pour la colophane, les constantes usitées dans l'analyse des graisses [17].

IV. Explication de la différence entre l'indice de saponification et l'indice d'acide. — Pour expliquer cette différence (c'est-à-dire la discordance entre la titration directe et la contre-titration), Dieterich avait d'abord admis [18] qu'il existait, dans la colophane, des acides si faibles que, lors de la titration, ils ne se combinaient pas immédiatement, mais peu à peu, à l'alcali. Henriques [19] montra que la citation de Dieterich, qui s'en rapportait à Tschirch était fausse et ne laissa rien de cette théorie. Il prouva que les acides de la colophane sont relativement forts et que leurs sels ne sont pas décomposés par l'eau, comme le prétendait Dieterich [20] Sans se baser sur des spéculations théoriques, mais en partant des faits Henriques arriva à ce résultat que, dans la colophane, à côté des acides normaux il existe des acides contenant un groupement de lactone et que c'est sur ces composés qu'il faut reporter l'indice d'éther.

Dieterich n'a pas pris note de ces déductions si plausibles vu l'état de la question. Il a émis de lui-même une nouvelle hypothèse [1] qui ne devait pas avoir plus de chance que la précédente. D'après lui certains acides formeraient leurs sels de potasse avant les autres et ces derniers agiraient ensuite en décomposant les premiers sels produits. Ce n'est que lorsque la lessive a agi un certain temps que les sels neutres peuvent coexister. A mon avis, on peut faire les objections suivantes à cette idée :

a) Si un acide A se combine à l'alcali avant l'acide B, A est un acide plus fort que B et son acidité se manifeste par le fait que ses sels ne sont pas décomposés par B, mais l'inverse doit se produire.

b) Si, néanmoins, cette décomposition pouvait se produire, ce ne serait qu'autant que B ne serait pas neutralisé. Dans ce cas la réaction mettrait en liberté une quantité d'Acide A équivalente à celle de B qui a été employée et absorbant, par conséquent, la même quantité d'alcali. On ne peut admettre, en effet, qu'un sel acide ne se transforme pas en sel neutre en présence d'alcali.

V. Conclusion. — Dieterich a aussi changé d'opinion sur un autre point. Il voulait d'abord que l'étude de la colophane se fît au point de vue chimique pur. Depuis il est tombé dans l'autre extrême.

En tous cas l'étude des acides de la colophane est un but de recherches plein d'intérêt. Peut-être la méthode employée par Saytzeff pourrait-elle augmenter nos connaissances sur ce sujet. C'est l'oxydation par le permanganate en solution alcaline. C'est ainsi que j'ai traité la partie de la colophane soluble dans l'éther de pétrole et débarrassée des composés non saponifiables. On obtient ainsi une transformation presque quantitative en composés insolubles dans l'éther de pétrole. Je me réserve de revenir ultérieurement sur ces corps.

(1) *Chem. Rev.*, **1899**, p. 106. — (2) *Zeits. f. angew. chem.*, **1898**, 918. — (3) *loc. cit.*, **1900**, 1081. — (4) *loc. cit.*, **1898**, 435. — (5) *Realencyclopädie*, t. V. — (6) *Chem. Rev.*, **1899**, 106. — (7) *Chem. Rev.*, **1899**, 111. — (8) *Zeits. f. angew. chem.*, **1898**, 270. — (9) *loc. cit.*, **1898**, 318. — (10) *loc. cit.*, **1898**, 316. — (11) *loc. cit.*, **1898**, 318. — (12) *Zeits. f. angew. chem.*, **1898**, 384. — (13) *loc. cit.*, **1898**, 435. — (14) *loc. cit.*, **1899**, 28. — (15) *loc. cit.*, **1899**. 171. — (16) *loc. cit.*, **1899**, 102 ; **1900**, 1081. — (17) *loc. cit.*, **1900**, 1081. — (18) *Chem. Rev.*, **1899**, 111. — (19) *Zeits. f. angew. chem.*, **1899**, 100. — (20) *Chem. Rev.* **1899**, 109. — (21) *Zeits. f. angew. chem.* **1898**, 317. — (22) *Zeits. f. angew. chem.*, **1900**, 1081.

CIMENTS

Action de l'eau de mer sur les mortiers à pouzzolane.

Par **M. O. Rebuffat.**

(*Gazzetta chimica italiana*, vol. XXX, tome II, p. 157.)

La résistance des constructions marines à base de pouzzolane est un fait connu depuis bien longtemps déjà, mais on en ignore encore toujours la cause déterminante. La plupart des constructeurs ne font aucune différence entre un mortier à base de pouzzolane et un mortier à base de ciment, et le seul point qui les préoccupe c'est le prix et la résistance à la pression de la matière première employée. Mais, à l'heure actuelle, il est démontré que le mortier de ciment ou de chaux hydraulique ne résiste à l'eau de mer qu'à la condition d'être imperméable, et on avait essayé d'appliquer ce desideratum au mortier à base de pouzzolane, en négligeant de faire entrer en ligne de compte la résistance chimique de ce mortier à l'action des sels que contient l'eau de mer.

Vicat, Rivot et d'autres auteurs (1) n'avaient étudié l'action de l'eau de mer sur le mortier à puzzolane qu'au seul point de vue de l'appauvrisement du mortier en chaux, sous l'action des sels de magnésium. Ils admettaient implicitement que l'élimination de la chaux déterminait la destruction du mortier, mais ils ne faisaient aucun cas des modifications chimiques que subit la pouzzolane.

En 1893 (2), j'avais, à mon tour, abordé cette étude et je me suis aperçu bien vite qu'il y a, avant tout, un problème fondamental à résoudre. Je me suis demandé, en d'autres termes, si le mortier à pouzzolane, soumis à l'action des sels que renferme l'eau de mer, est susceptible d'acquérir une composition *limite*, qui le rend finalement neutre à l'action de ces mêmes sels.

L'analyse de deux mortiers, dont l'un était vieux de 2 000 ans et l'autre de 20 ans à peine, m'avait permis de constater que, malgré cette énorme différence d'âge, les *ciments* de ces deux mortiers avaient à peu près la même composition.

Ainsi :

Résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique normal

Mortier romain	33,68 %
Mortier moderne	52,17 »

Composition du résidu insoluble

	Mortier romain	Mortier moderne		Mortier romain	Mortier moderne
H^2O	17,03	20,56	CaO	5,66	6,67
CO^2	1,11	1,48	MgO	3,56	2,35
SiO^2	33,64	32,60	K^2O	5,15	2,86
Al^2O^3	32,61	28,38	Na^2O		1.82
Fe^2O^3	1'68	4,23			

C'est donc une preuve qu'il suffit de vingt ans environ pour faire arriver un mortier à pouzzolane, immergé dans l'eau de mer, à son état limite qui lui permet de résister indéfiniment à l'action des sels que renferme l'eau de mer. La cause en est donc à la disparition presque complète de la chaux, de sorte que le mortier est composé d'uu silicate hydraté, principalement à base d'alumine.

Par quelles séries de réactions le mortier arrive-t-il à l'état limite ? Pour pouvoir répondre à cette question j'ai fait, depuis un grand nombre d'années, une série d'essais qui, bien qu'ils ne soient pas terminés encore, me permettent déjà d'esquisser le phénomène.

Je suis parti d'une pouzzolane et d'une chaux à composition bien exactement déterminée et j'en ai fait un mortier normal (1 volume de chaux grasse pour 2 volumes de pouzzolane) que j'avais plongé dans une solution saline, contenant 29,60 gr. de chlorure de sodium, 11,96 gr. de sulfate de magnésium et une petite quantité d'anhydride carbonique par litre. Au début, je renouvelais fréquemment la solution saline, et à des intervalles de plus en plus espacés dans la suite. Après quatre années d'immersion, le mortier a été réduit en fragments de la grosseur d'un pois, et ces fragments ont été soumis à un lavage avec la même solution saline, jusqu'à ce qu'il n'y eût plus formation d'hydrate de magnésium. Finalement, ils ont été lavés à l'eau distillée, jusqu'à disparition du chlore, et desséchés sur la chaux vive. Le mortier ainsi obtenu a été alors analysé et voici les résultats obtenus.

(1) *Annales* des Ponts-et-Chaussées et Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, 1840-1860.
(2) *Gazz. chim. ital.*, XXIV, 29.

	Chaux	Pouzzolane tachitique de Bacoli	Pouzzolane basaltique du Vésuve
Perte au feu	2,61	7,25 (1)	2,21 (2)
SiO^2	0,63	55,77	47,10
Al^2O^3	1,37	17,00	21,99
Fe^2O^3	0,13	4,84	8,01
CaO	91,84	3,28	9,91
MgO	2,44	1,35	1,56
K^2O	0 16	7,65	6,01
Na^2O	0,15	4,94	2,56
	99,33	99,08	99,25

MORTIER A BASE DE POUZZOLANE TACHITIQUE

	Mortier total	Portion soluble dans HCl N/1	Résidu insoluble dans HCl N/1
H^2O	8,47	6,99	1,48
CO^2	7,53	7,53	—
SiO^2	43,29	10,61	32,68
Al^2O^3	17,41	7,13	10,28
Fe^2O^3	3,42	0,95	2,47
CaO	11,57	10,23	1,34
MgO	1,70	0,62	1,08
$Na^2O + K^2O$ (par différence)	6,61	1,42	5,19
	100,00	45,48	54,52

MORTIER A BASE DE POUZZOLANE BASALTIQUE

	Mortier total	Portion soluble dans HCl N/1	Résidu insoluble dans HCl N/1
H^2O	3,60	3,60	—
CO^2	5,79	5,79	—
SiO^2	40,95	12,81	28,14
Al^2O^3	19,55	9,56	9,99
Fe^2O^3	6,61	0,71	5,90
CaO	14,84	7,72	7,12
MgO	1,43	0,81	0,62
$K^2O + Na^2O$ (par différence)	7,23	2,79	4,44
	100,00	43,79	56,21

Ces analyses montrent que les mortiers de laboratoire renferment une quantité notable d'anhydride carbonique, dont sont presque exempts les mortiers ayant séjourné dans l'eau de mer. Cette différence est évidemment due à l'anhydride carbonique que j'avais introduit (fort mal à propos, comme on voit) dans la solution saline employée. Mais si on élimine, par le calcul, le carbonate de calcium correspondant à l'anhydride carbonique trouvé, qui n'a, en réalité, rien de commun avec le mortier résiduaire, on voit immédiatement que les mortiers de laboratoire sont parfaitement comparables aux mortiers ayant subi l'action de l'eau de mer.

	Mortier à base de pouzzolane trachitique			Mortier à base de pouzzolane basaltique		
	total	soluble	insoluble	total	soluble	insoluble
H^2O	10,22	24,56	2,71	4,146	11,752	—
SiO^2	52,23	37,28	59,94	47,157	41,814	50,06
Al^2O^3	21,00	25,05	18,85	22,514	31,214	17,79
Fe^2O^3	4,13	3,34	4,53	7,613	2,318	10,49
CaO	2,40	2,39	2,45	8,603	1,142	12,67
MgO	2,65	2,18	1,98	1,647	2,642	1,10
$K^2O + Na^2O$	7,97	5,30	9,54	8,320	9,108	7,89
	100,00	100,90	100,00	100,000	100,000	100,00

Si on compare la composition du mortier (exempt de $CaCO^3$) et celle de la pouzzolane employée, on voit qu'il n'existe entre les deux substances en question que des différences insignifiantes, pour peu que l'on ne tienne pas compte de la quantité d'eau d'hydratation. La théorie de Zulkowsky serait-elle donc exacte, théorie suivant laquelle la chaux ne fait qu'accélérer l'hydratation de la pouzzolane ? Or, la variation du rapport SiO^2 : Al^2O^3 et la diminution des alcalis prouvent clairement qu'il ne s'agit pas

(1) CO^2 0,83. — (2) CO^2 0,65.

d'une simple hydratation. En considérant séparément la composition de la portion active ou *ciment* et celle de la portion inerte, on a une image plus fidèle des réactions chimiques qui se manifestent dans le mortier : la portion qui a subi l'action de la chaux a éprouvé une perte d'alcalis et de silice. Déjà Rivot avait admis que le vieillissement de mortiers à pouzzolane avait pour conséquence une élimination d'alcalis, et il avait attribué la prise du mortier à la substitution de la chaux aux alcalis dans les silicates. L'élimination de la silice réussit toujours, et je m'empresse d'ajouter que la silice est accompagnée d'une certaine quantité d'alumine. Ce dernier fait ne peut être tiré des expériences dont il est question plus haut, sans qu'on ait recours à des calculs très compliqués, mais on peut le prouver facilement par voie directe. Mes recherches sur l'action de la chaux sur les pouzzolanes permettent de conclure que la seule action de l'eau peut faire perdre à une pouzzolane des alcalis, de la silice et de l'alumine, mais les proportions des corps éliminés changent complètement en présence de chaux. Par exemple, 12 grammes de pouzzolane trachitique avaient perdu, dans le même laps de temps, les quantités suivantes, en absence (a) et en présence (p) de chaux :

	a	p
SiO^2	0,1434	0,3000
Al^2O^3	0,0228	0,0720
CaO	—	0,2915
$Na^2O + K^2O$	0,0691	0,2572

Ces modifications sont beaucoup plus importantes dans le cas de pouzzolane trachitique que dans le cas de puzzolane basaltique, et cette particularité est due :

1° A la composition même de la pouzzolane qui, plus riche en combinaisons attaquables par les acides, produit un mortier à portion soluble contenant une proportion de substances étrangères plus forte, ce qui diminue la différence de composition qui provoque l'action de la chaux sur les composés actifs ;

2° A l'état d'agrégation de la pouzzolane employée, pauvre en portions scorifiées et riche en grains cristallins.

Cette circonstance m'avait amené à faire de nouveaux essais, à l'aide d'une pouzzolane mieux appropriée.

Les essais décrits plus haut me permettent de tirer les conclusions suivantes :

1° L'eau de mer transforme le *ciment* des mortiers à base de pouzzolane en un silicate hydraté d'alumine, contenant une petite quantité de chaux et de magnésie et une proportion non négligeable d'alcalis. Il reste encore à rechercher si ces derniers ne font plus partie intégrante du *ciment* ou bien s'ils ne se trouvent pas sous forme d'autres combinaisons, également solubles dans l'acide chlorhydrique normal.

2° Ce silicate est, de par sa composition même, réfractaire à l'action des sels que renferme l'eau de mer ;

3° Puisque la chaux, contenue dans les mortiers à base de pouzzolane immergés dans l'eau de mer, finit par disparaître complètement (après avoir déterminé la prise), l'emploi de mortiers mixtes de ciment et de pouzzolane, préconisé par Michaelis, ne peut avoir pour effet de fixer la chaux libre du ciment ;

4° Le mode classique d'employer la pouzzolane, c'est-à dire après une simple recoupe, est celui qui semble le plus propice à la nature L'emploi de la pouzzolane plus ou moins finement broyée, en vue d'une addition de sable inerte, ne peut fournir que des résultats médiocres, surtout au point de vue de constructions marines Puisque, en définitive, le ciment de mortier (après élimination de la chaux) n'est constitué que par la portion active de la pouzzolane, il est évident qu'on ne peut lui incorporer, sans inconvénient, du sable inerte, vu que la pouzzolane renferme déjà une proportion notable de matières inactives, qui sont, pour le mortier à pouzzolane, ce que le sable est pour le mortier à ciment. De plus, nous ne savons point encore jusqu'à quel point la structure intime des grains de pouzzolane exerce une action favorable sur la cohérence du mortier. Aussi ne pouvons-nous conseiller, même pour les travaux en eau douce, l'abandon de l'emploi classique, avant qu'on ait fait des essais concluants.

Sur la constitution des ciments hydrauliques.

Par **M. O. Rebuffat.**

(*Gazzetta chimica italiana*, vol. XXX, tome II, p. 177.)

Dans un travail récent, P. Rohland (1) passe également en revue mes « Etudes sur la constitution des ciments hydrauliques (2) », mais je m'étonne qu'il en rende compte d'une manière si peu exacte, d'autant plus que plusieurs revues allemandes les ont reproduites in-extenso. C'est pourquoi je crois devoir rectifier les interprétations de Rohland, de peur qu'elles ne fassent naître, dans l'esprit de ceux qui n'ont pas eu l'occasion de prendre connaissance de mes recherches, des idées erronées sur les conclusions de ces recherches, ce qui pourrait conduire tôt ou tard à des polémiques inutiles.

En décrivant les méthodes actuelles de dosage de la chaux libre dans les ciments à prise lente, Rohland s'exprime de la manière suivante : « Pour rechercher l'oxyde de calcium, O. Rebuffat a recours à une solution de sucre à 10 °/₀, qui n'agit prétendument que sur la chaux, sans attaquer les autres constituants du ciment, bien qu'on sache, grâce aux travaux de Michaëlis, que la solution sucrée agit également sur l'aluminate de calcium. » Il dit encore que, « suivant Rebuffat, une solution sucrée à 10 °/₀ constitue la voie la plus propice pour élucider la question de la constitution des ciments, attendu que la saccharose ne forme des saccharates qu'avec l'oxyde de calcium, et nullement avec les oxydes de fer, d'aluminium et de magnésium. Une action directe de la saccharose sur les silicates, les aluminates, etc., semble être tout à fait improbable ».

Enfin, « O. Rebuffat conclut de ses recherches que l'hydratation du ciment se compose de l'hydratation de l'orthosilicate de calcium et de l'hydratation du monoaluminate de calcium. On pourrait donc croire, en se basant sur les considérations émises plus haut, que l'hydratation du ciment est identique à l'hydratation de la chaux libre qu'il contient. »

(1) *Ueber einige Reaktionen des Portland Cements. Thon. Ind. Ztg*, 1900, p. 1065.
(2) *Gazz. chim. ital.*, 1898, p. 209.

La lecture de ces passages m'a très fortement surpris, et je me suis empressé, bien malgré moi, de jeter un coup d'œil sur ma publication, tellement la contradiction est flagrante entre ce que Rohland me fait dire et ce que j'ai réellement publié. Ce fait est d'autant plus surprenant que Rohland n'est pas un technicien qui se permet une incursion dans le domaine de la chimie, mais un chimiste qui cherche à appliquer les théories de la dissociation électrolytique et de l'hydrolyse aux réactions des ciments ; il devrait, dès lors, avoir l'habitude de lire exactement les publications relatives au sujet qu'il traite.

Voici, brièvement résumées, les erreurs commises par Rohland.

Mon travail se compose de quatre parties : Introduction. — De la chaux libre dans les ciments hydrauliques. — Des silicates et des aluminates de calcium. — Conclusion.

Ces titres prouvent clairement que je ne m'étais pas occupé, dans la partie expérimentale de mon travail, du dosage de la chaux libre dans les ciments anhydres.

Il est vrai que j'avais soumis ces ciments aussi à l'action d'une solution sucrée, mais ce n'était que dans le but d'observer la marche de l'hydratation, et nullement pour tirer des conclusions immédiates sur la constitution de ces produits.

J'avais pu observer ainsi des différences dans la marche de l'hydratation, j'avais pu constater que les ciments à prise lente cèdent lentement la chaux, tandis que les autres variétés l'abandonnent d'un coup, pour ainsi dire, et j'avais été à même de conclure que, pendant l'hydratation des ciments à prise lente, une désagrégation chimique, déterminée par l'eau, s'accomplit peu à peu.

Et je dis alors textuellement : « Nous voyons donc clairement que, conformément aux conclusions tirées de l'examen microscopique, il n'y a pas de chaux libre en quantité quelque peu notable, dans les ciments anhydres à prise lente, mais que la chaux est peu à peu mise en liberté par l'action de l'eau sur le ciment. »

Comme on voit, loin de prétendre que la chaux, enlevée au ciment par la solution sucrée, s'y trouve à l'état de liberté, je conteste précisément la présence de cette substance dans le ciment, du moins en quantité appréciable. Et Rohland me fait dire que je suis d'avis que la solution sucrée constitue le réactif le plus approprié pour doser la chaux libre dans les ciments anhydres !

Je profite de l'occasion pour dire que les nombreuses méthodes imaginées, pour doser l'oxyde de calcium dans les ciments à prise lente, me semblent superflues, au point de vue de la théorie de ces ciments. A la suite des études microscopiques de Le Chatelier et de Törnebohn, il ne reste qu'à résoudre le problème de la nature de la molécule d'oxyde de calcium dans les ciments à prise lente. Or, le microscope a permis de prouver à l'évidence qu'elle ne peut s'y trouver à l'état de liberté.

Pour montrer encore la minime importance que j'avais attribuée à l'action de la solution sucrée sur les ciments anhydres, pour déterminer leur nature, il me suffira de rappeler que je ne fais intervenir, dans le dernier chapitre de mon travail (conclusions), que la détermination de l'eau d'hydratation.

Dans la troisième partie de mon étude, je m'occupe de l'étude des aluminates et des silicates de calcium, et parmi les expériences les plus probantes, j'assigne la première place à celles qui se rapportent à l'action de la solution sucrée à 10 $^0/_0$ sur ces combinaisons.

Tout ceci avait échappé à Rohland.

En décrivant le réactif que j'avais employé et ses propriétés, je dis : « J'ai eu soin de m'assurer que non seulement il ne dissout pas la magnésie, mais aussi l'oxyde ferrique et l'alumine, du moins dans le cas des produits que j'avais étudiés.» Rohland me faire dire, au contraire, que la saccharose ne peut former un saccharate qu'avec l'oxyde de calcium, et là-dessus suit une longue dissertation sur les conditions de formation des divers saccharates, sur les réactions possibles entre la magnésie et le saccharate tricalcique, etc., etc., mais toutes ces belles choses n'ont rien à voir avec ma modeste théorie. D'ailleurs, soit dit en passant, il reste encore à prouver comment 20 centigrammes (maximum) de chaux peuvent transformer 20 grammes de saccharose en saccharate tricalcique ! Quelques mots encore sur les remarques de Michaëlis, citées par Rohland. Je n'hésite pas un instant à déclarer que Michaëlis a bien tiré parti de l'étude des ciments, étude à laquelle il a voué toute une longue vie de travail. Lorsque la *Thon Industrie Zeitung* avait publié la traduction de mon travail, elle avait écrit, après la fin de la deuxième partie, et sans même attendre la fin de l'article, une petite notice, dans laquelle elle avait déclaré que, pour accepter mes conclusions, elle attendrait la suite de mes études, mais que déjà elle contestait formellement l'insolubilité de l'alumine.

Comme Michaëlis n'est jamais revenu sur ce sujet, je crois être en droit d'admettre que les expériences décrites dans la fin de mon article l'ont convaincu, en ce qui concerne aussi l'alumine. A ce propos, je dois rappeler que j'avais prouvé, dans mes recherches, que les aluminates se dissolvent dans l'eau distillée, mais nullement dans l'eau de chaux. Je peux donc conclure qu'il n'existe aucune contradiction entre mes expériences et l'opinion de Michaëlis.

J'en vois aussi une preuve dans une de ses dernières publications, dans laquelle il abandonne, pour la première fois, sa théorie favorite de la silice colloïdale. En parlant des méthodes récemment proposées. pour déterminer la chaux libre dans le ciment, il dit, entre autres [1] que les auteurs de ces méthodes avaient surtout négligé d'étudier la manière dont se comportent les réactifs proposés vis-à-vis les silicates et les aluminates mono, bi et tricalciques.

En ce qui concerne la théorie de la silice colloïdale de Michaëlis, je dois faire remarquer que Georgis et Alvisi [2] ont été induits en erreur par la publication de la conférence que Michaëlis avait faite à Stockholm, devant l'association internationale pour l'étude des matériaux de construction. Depuis plusieurs années, Michaëlis avait exposé d'une manière plus ou moins complète et claire, sa théorie de la silice colloïdale, et à la conférence de Stockholm, il n'a fait que la rééditer, en signalant quelques faits expérimentaux nouveaux.

Et puisque je cite le travail de Georgis et Alvisi, il me sera permis de dire que ces auteurs aussi

(1) *Thon. Ind. Ztg.*, 1900, p. 860. — (2) *Gazz. chim. ital.*, 1900.

commettent quelques inexactitudes dans l'interprétation de leurs recherches. Et comme ils parlent de la théorie de Zulkowsky, ils auraient pu ajouter qu'elle est complètement détruite par mes premières recherches et par les études que j'ai publiées plus récemment dans l'ouvrage : « Les matériaux de construction » vol. IV, 1899.

Les pouzzolanes artificielles.

Par **M. O. Rebuffat.**

(*Gazetta chimica italiana*, vol. XX, tome II, p. 182.)

C'est aux Romains que nous devons les premières notions sur les pouzzolanes artificielles. Sous le nom de *opus signinum* (1), ils avaient employé une variété de mortier à base de chaux grasse, de briques pulvérisées et de fragments de plâtre, et ce mortier leur avait servi à préparer des dalles, à crépir les citernes, etc.

Vers 1770, l'ingénieur suédois Raggé avait produit une variété de pouzzolane artificielle, en calcinant, à différentes reprises, des schistes argileux. A ce sujet, Faujas de Saint-Fond (2) fait observer que la pouzzolane de Raggé diffère considérablement de la pouzzolane véritable au point de vue de l'aspect extérieur et des propriétés. En France, où, avant l'établissement de l'industrie moderne des ciments à prise lente, on sentait bien vivement le besoin de s'affranchir de la pouzzolane d'Italie, un grand nombre d'auteurs s'étaient livrés à l'étude de la fabrication de la pouzzolane artificielle (3). C'est à Vicat (4) que l'on doit les travaux les plus remarquables sous ce rapport. Cet auteur avait prouvé, à l'aide d'expériences décisives, que l'argile, cuite à basse température d'environ 700°, acquiert les propriétés de la pouzzolane, et il avait montré, en même temps, que ce n'est pas l'argile ferrugineuse, mais l'argile pure, l'argile réfractaire, qui est à même de fournir la meilleure qualité de pouzzolane.

Malheureusement, les pouzzolanes artificielles, largement employées en France, pour les travaux maritimes, avaient donné des résultats désastreux, et c'est à juste titre que l'ingénieur Hoel (5) avait pu dire que l'étude de la décomposition du mortier à pouzzolane par l'eau de mer n'avait eu pour unique résultat que la substitution de la pouzzolane artificielle à la pouzzolane italienne. Aussi, la question des pouzzolanes artificielles n'a-t-elle qu'un intérêt bien maigre, au point de vue pratique, mais il en est tout autrement, au point de vue théorique. On ne peut nier qu'il existe certains rapports entre la théorie de ces pouzzolanes artificielles et celle des ciments hydrauliques, et il est certain que l'étude approfondie de ces pouzzolanes artificielles peut jeter un certain jour sur quelques questions relatives aux pouzzolanes naturelles. Ces faits m'ont déterminé à examiner seulement le côté théorique de la question, car il est bien entendu que la fabrication de pouzzolanes artificielles est appelée à disparaître complètement, et par suite du bas prix du produit naturel, et par suite des résultats mauvais ou douteux obtenus.

J'ai eu recours, pour mes essais, au kaolin et à l'argile plastique de Montesarchio. J'ai pris le kaolin, plutôt que l'argile réfractaire, parce que la silice libre de cette dernière ne peut acquérir aucune propriété particulière, par la cuisson à 700°. Dans le cas le plus favorable, on pourrait obtenir le même silicate de chaux qui prend naissance, même lorsque l'argile n'est pas soumise à la cuisson (6). Comme il s'agissait d'étudier la manière dont se comporte le silicate d'aluminium, la présence de la silice aurait compliqué inutilement la besogne et rendu plus difficiles les calculs.

J'ai employé l'argile de Montesarchio à l'état tel quel, après l'avoir lavée à l'acide chlorhydrique dilué, pour éliminer le carbonate de calcium. Cette argile, de même que le kaolin, ont été purifiés d'abord par lixiviation, et desséchés ensuite à une température inférieure à 100°.

Voici leur composition respective :

	Kaolin	Argile
Eau	12,20	8,50
Anhydride carbonique	—	10,09
Silice	47,68	42,65
Alumine	36,70	20,66
Oxyde ferreux	—	2,31
Chaux	—	11,12
Magnésie	—	0,40
Potasse et soude	2,97	4,20
	99,55	99,93

L'argile lavée à l'acide chlorhydrique dilué perdait au feu 11,53 % d'eau, elle contenait donc 97,41 % de silicate d'aluminium hydraté, le restant étant constitué par de l'oxyde ferreux et les alcalis.

Ces trois substances ont été chauffées, pendant 12 heures, dans un four de Seger, à une température comprise entre 700 et 800°. Elles ont été alors finement pulvérisées, et formaient ainsi des corps parfaitement anhydres, n'éprouvant aucune perte de poids, même à la température du rouge blanc.

Les mortiers ont été préparés en éteignant 30 grammes de bonne chaux grasse et ajoutant à la bouillie obtenue 70 grammes de pouzzolane. Ils ont été façonnés en petites plaques, qui ont été abandonnées au durcissement. Ces plaques faisaient prise très lentement, et cela dans l'ordre suivant : kaolin, argile de Montesarchio privée de carbonate de calcium, argile de Montesarchio à l'état naturel. Après

(1) Pline, livre, XXI, chap. xiii ; Vetruvius, livre II, chap. iv ; Calumella, livre I, chap. vi. — (2) *Recherches sur les pouzzolanes*, etc., 1778, p. 55 et suiv. — (3) De la manière de fabriquer les pouzzolanes artificielles, par Chaptal, Montpellier, 1786. — Premier et deuxième recueil de divers mémoires sur les pouzzolanes naturelles et artificielles, par Gratien Lépère, Paris, 1805 et 1807. — (4) Recherches sur les pouzzolanes artificielles, 1819.— Nouvelles études sur les pouzzolanes artificielles, 1846. — (5) *Annales des ponts et chaussées*, 2e série, p. 274. — (6) Il ne faut pas perdre de vue que le quartz en poudre n'est nullement attaqué par la chaux, à la température ordinaire.

un mois environ, les différents mortiers présentaient les propriétés suivantes. Le mortier de kaolin avait un aspect tout à fait remarquable ; il était dur, compact, éclatant, à fracture à vifs reflets, tel un morceau de plâtre. Le mortier de Montesarchio privé de carbonate de calcium était moins dur et cohérent, et, au point de vue de ces deux propriétés, le mortier de Montesarchio à l'état naturel venait en dernière ligne.

Les trois mortiers, soigneusement desséchés sur la chaux vive, éprouvaient les pertes suivantes à la calcination :

Kaolin	22,63 °/₀	dont 1,08 °/₀ CO^2
Argile de Montesarchio lavée	12,69 »	dont 1,15 » CO^2
Argile de Montesarchio naturelle	12,47 »	dont 1,15 » CO^2

1 gramme de mortier cédait, à 200 centimètres cubes d'une solution saline renfermant 29,61 gr. de chlorure de sodium et 11,96 gr. de sulfate de magnésium par litre, les quantités de chaux suivantes :

Kaolin	0,1504 gramme
Argile de Montesarchio lavée	0,2080 »
Argile de Montesarchio naturelle	0,2840 »

Le mortier résiduaire contenait donc encore

Kaolin	13,10 °/₀ CaO
Montesarchio lavé	8,01 » CaO
Montesarchio naturel	10,40 » CaO

Ces essais préliminaires prouvent clairement que, parmi les trois pouzzolanes en question, c'est celle obtenue à l'aide de kaolin qui est la plus active, parce que :

1° Elle possède une dureté et une cohérence plus grandes ;

2° Elle contient une proportion d'eau d'hydratation plus forte, ce qui indique une combinaison plus intime entre la chaux et la pouzzolane ;

3° Elle cède à la solution saline une quantité de chaux moindre.

Lorsqu'on considère l'énergie d'hydratation et la composition des pouzzolanes examinées, on voit que l'argile de Montesarchio à l'état naturel fournit une pouzzolane moins active que celle qu'on obtient avec la même argile privée de carbonate de calcium. Ce fait est facile à expliquer, si on se rappelle que la chaux du carbonate attaque, pendant la cuisson, le silicate d'aluminium, en le transformant en combinaisons dépourvues de propriétés pouzzolaniques. On voit aussi que la pouzzolane de kaolin est plus énergique que celle à base d'argile de Montesarchio privée de carbonate de calcium, ce qui montre clairement que l'élément essentiel des propriétés pouzzolaniques est dû à la présence du silicate d'aluminium $2SiO^2Al^2O^3, 2H^2O$.

Dans le kaolin employé, ce silicate se retrouve à l'état presque pur et dans le rapport $\frac{SiO^2}{Al^2O^2} = 1,29$ (la théorie indique 1,19), pendant que dans le Montesarchio ce rapport est de $\frac{SiO^2}{Al^2O^3} = 2,06$, ce qui indique une quantité notable de silice libre.

En présence de ces résultats, je me suis borné à étendre mes recherches uniquement à la pouzzolane de kaolin.

Le kaolin employé à la préparation de la pouzzolane ne cédait, sous l'action de l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, que des traces de matières, et il se comportait de la même manière, après cuisson à 700-800°.

Vicat avait observé, à différentes reprises, que les argiles cuites étaient attaquées par l'acide chlorhydrique beaucoup plus énergiquement qu'avant la cuisson. Puisque donc l'argile se comporte différemment, avant et après la cuisson, il faut admettre que ce sont les substances qui, se trouvant mélangées au silicate d'aluminium et le désagrégeant au rouge, le transforment partiellement en combinaisons attaquables par l'acide chlorhydrique.

Si le silicate d'aluminium avait la propriété de devenir soluble dans l'acide chlorhydrique, après avoir été chauffé à 700-800°, tout le silicate d'aluminium de l'argile devrait se dissoudre dans ce véhicule, après la cuisson.

La manière dont se comporte le kaolin, avant et après la calcination, vis-à-vis les alcalis, est, au contraire, très remarquable. A l'état naturel, le kaolin n'est pas attaquable par une solution bouillante d'hydrate de sodium à 10 °/₀ ; mais cette solution dissout assez énergiquement la pouzzolane à base de kaolin, puisque 100 parties traitées par la soude bouillante laissent un résidu qui, après lavage à l'acide chlorhydrique normal, représente 24 parties seulement de matières insolubles. Ce résidu renferme 55,10 °/₀ de silice et 44,90 °/₀ d'alumine.

La pouzzolane à base de kaolin soumise, pendant plusieurs semaines, à l'action de l'eau ne reprend plus du tout l'eau d'hydratation qu'elle a perdue à la cuisson. Les pouzzolanes à base d'argile se comportent d'une manière analogue.

Le mortier à pouzzolane à base de kaolin est complètement décomposé par l'acide chlorhydrique normal froid, avec mise en liberté d'un résidu insoluble ayant le même aspect que le kaolin primitif. J'ai purifié ce résidu, en en éliminant la silice gélatineuse, au moyen de carbonate de sodium, et j'en ai fait l'analyse complète.

J'ai également analysé la portion soluble du mortier et voici les différents résultats obtenus :

Mortier. — Résidu insoluble	30,59 °/₀
Portion soluble	69,41 »

Résidu insoluble

Eau	—
Silice	58,68 °/₀
Alumine	41,32 »

Le résidu insoluble du mortier est exempt d'eau d'hydratation, et il représente la portion de la pouzzolane qui n'a pas réagi sur la chaux. Vu la constitution homogène du kaolin, la présence de cette proportion notable de résidu insoluble doit être attribuée à ce que la proportion de 30 % de chaux employée à la préparation du mortier, n'avait pas suffi à saturer tout le silicate d'aluminium. Les essais que je suis en train de faire justifient pleinement cette manière de voir. Nous voyons, en outre, que le résidu insoluble renferme la petite quantité de silice libre du kaolin primitif. Rapport : $\frac{SiO^2}{Al^2O^3} = 1,40$.

Dans la portion soluble du mortier, nous voyons, en premier lieu, que le rapport $\frac{SiO^2}{Al^2O^3} = 1,26$ est pratiquement égal à celui du silicate $2SiO^2Al^2O^3$, et, en deuxième lieu, que, en éliminant par le calcul la quantité de chaux correspondant à 1,55 de CO^2 contenu dans le mortier (c'est-à-dire 2,43) et cherchant le rapport moléculaire des constituants du résidu :

Eau	31,05	32,35 :	18	= 1,72	—	10
Silice	20,53	21,39 :	60,4	= 0,34	—	2
Alumine	16,24	16,92 :	102,2	= 0,16	—	1
Chaux	28,16	29,34 :	56	= 0,50	—	3
	95,98	100,00				

Nous voyons, dis-je, que la composition de la portion soluble du mortier correspond sensiblement à celle du composé $2\,SiO^2Al^2O^3$, $3\,CaO$, $10\,H^2O$, pour lequel le calcul fournit

Silice	21,15
Alumine	17,90
Chaux	29,42
Eau	31,53
	100,00

On ne peut considérer ce résultat comme un résultat fortuit.

Le résidu insoluble du mortier représente 54,16 % de toute la pouzzolane du même mortier, tandis que la pouzzolane attaquée par l'hydrate de sodium à 10 % ne fournit que 24 % de résidu insoluble. Il y a donc un excès d'élément pouzzolanique dans le mortier, et c'est uniquement cette portion de la pouzzolane qui a pu se combiner à la chaux et qui est devenue soluble.

Le mortier de pouzzolane à base de kaolin, mis en digestion, à chaud, avec une solution de chlorure d'ammonium, et lavé ensuite, perd toute sa chaux. Le résidu, desséché sur la chaux vive, renferme :

Eau	11,71
Silice	47,59
Alumine	40,70
	100,00

L'acide chlorhydrique normal décompose ce résidu de la manière suivante :

Résidu insoluble à 100°	44,49
Portion soluble à 140°	11,71
Silice soluble	23,52
Alumine stable	19,16
	98,98

Le résidu insoluble n'éprouve pas de perte de poids au rouge ; la portion soluble renferme une petite quantité de chaux.

En rapportant à 100° la composition de la portion soluble et cherchant les rapports moléculaires, on a

Eau	11,71	21,49 :	18	= 1,19	—	4
Silice	23,62	43,35 :	60,4	= 0,71	—	2
Alumine	19,16	35,16 :	102,2	= 0,34	—	1
	54,49	100,00				

Tous ces résultats peuvent être résumés de la manière suivante :

1° Le silicate d'aluminium $2\,SiO^2Al^2O^3$, $2\,H^2O$, chauffé à 700-800°, perd l'eau et acquiert des propriétés pouzzolaniques ;

2° Les propriétés pouzzolaniques qu'acquiert l'argile, cuite à 700-800°, doivent être attribuées à la présence du silicate $2SiO^2Al^2O^3$, $2\,H^2O$. Il faut cependant chercher si d'autres silicates d'aluminium ne peuvent déterminer la même réaction ;

3° Le silicate $2\,SiO^2Al^2O^3$, $2\,H^2O$ ne peut reprendre directement l'eau d'hydratation qu'il a perdue à la suite de la calcination à 700-800° ;

4° Le même silicate ne devient pas plus facilement décomposable par l'acide chlorhydrique, par le fait de la calcination à 700-800°, bien qu'il devienne facilement soluble dans les solutions *diluées* des hydrates alcalins ;

5° Le silicate $2\,SiO^2Al^2O^3$ se combine à la chaux, en présence d'eau, et forme une combinaison $2\,SiO^2Al^2O^3$, $3\,CaO$, $10\,H^2O$. La formation de ce composé détermine la prise du mortier de la pouzzolane de kaolin et des autres pouzzolanes à base d'argile cuite à 700-800° ;

6° Le silicate $2\,SiO^2Al^2O^3$, $3\,CaO$, $10\,H^2O$ est facilement décomposable par les acides et par les solutions de sels d'ammonium ou de magnésium, qui lui enlèvent la chaux et laissent un silicate d'aluminium hydraté, représentant une certaine variété d'halloysite.

VINS

Etudes sur la formation du vin. Les constituants solubles des feuilles de vigne.

Par **M. C. Boettinger.**

(*Chemiker Zeitung*, vol. XXV, p. 6, 17 et 24.)

Les feuilles de vigne, employées pour les essais dont il va être question, avaient été récoltées au mois de juillet 1899 et à la fin du même mois 1900 ; elles ont été soumises à l'action extractive de l'eau.

L'eau ne soutire aux feuilles que très lentement leurs constituants solubles, de sorte que, après un contact de plusieurs heures, elle est tout à fait incolore, mais peu à peu elle acquiert ensuite une coloration jaune, en devenant faiblement acide. Ce n'est que lorsque les feuilles deviennent jaunes que l'infusion prend une coloration jaune foncé et que sa réaction est fortement acide. Et encore faut-il que les feuilles restent en contact avec la même eau, pendant 34 heures environ, ou bien qu'on substitue à la première infusion, après 12 heures, une nouvelle portion d'eau fraîche.

Les infusions, évaporées au bain-marie, acquièrent une coloration intense, en même temps qu'il y a décomposition, et peut-être aussi oxydation, de corps dissous, finalement on obtient un épais sirop brun noir, parsemé de sels.

Voici, du reste, la description de quelques essais : 750 grammes de feuilles de vigne ont été laissés en contact avec l'eau, pendant 24 heures ; l'infusion acide d'un jaune clair a été jetée sur un filtre et remplacée par de l'eau fraîche, dans laquelle les feuilles se sont rapidement fanées, après être devenues jaunes.

La nouvelle infusion, également recueillie après 24 heures de contact, était très acide et d'un jaune plus intense qu'une troisième infusion, obtenue dans les mêmes conditions. Les différentes infusions ainsi obtenues ont été séparément évaporées au bain-marie, et les épais sirops bruns qui prenaient naissance ont été traités par l'alcool, jusqu'à ce que ce dissolvant ne se colorât plus. Le résidu, provenant de la première infusion, pesait 10,3 gr. et était composé principalement de sels. Pendant l'évaporation de la seconde infusion, on perçoit nettement une odeur douceâtre, attirant très activement les guêpes et rappelant, selon moi, l'odeur de framboises fraîches. Aussitôt que cette infusion acquiert une certaine consistance, elle abandonne des cristaux de tartrates, qui recouvrent alors la surface du liquide. Ces cristaux ont été enlevés ; ils pesaient 7,5 gr. Quant à la liqueur résiduaire, elle donnait naissance à un résidu beaucoup plus abondant que celui qui provenait de la première infusion. En soumettant les résidus de la deuxième et de la troisième infusion à l'extraction répétée à l'alcool bouillant, il a été respectivement obtenu 6 et 5,6 gr. de sels, soit en tout 29,4 gr. de substances insolubles dans l'alcool. A ces substances, composées principalement de sels, il faut ajouter encore une petite portion de matières, qui se séparent, lorsqu'on abandonne les extraits alcooliques au repos, pendant 24 heures. A l'évaporation, ces extraits alcooliques laissent un épais sirop de 25,5 gr.

Les recherches portent donc sur la nature des matières extractives, obtenues par le traitement à l'alcool.

A. *Constituants salins.* — J'ai déjà mentionné incidemment que des tartrates se trouvent parmi les constituants salins.

Je dirai maintenant que ce sont le tartrate de calcium et des quantités notables de bitartrate de potassium qui cristallisent, aussitôt que l'infusion atteint, par l'évaporation, une certaine concentration. Ces sels forment alors une croûte solide qu'il faut briser, pour obtenir l'évaporation rapide de la liqueur. Le tartrate de calcium et le bitartrate de potassium sont si différemment solubles dans l'eau chaude, qu'on réussit assez facilement à les séparer mécaniquement. D'autre part, le bitartrate de potassium est beaucoup plus difficilement soluble que tous les autres sels retirés des feuilles de vigne, et cette circonstance peut être mise à profit pour les en séparer. En majeure partie, ces sels sont constitués par des phosphates alcalins. En additionnant la solution aqueuse de mixture magnésienne, on obtient, après un repos prolongé, un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien. Mais en présence d'ammoniaque, le sel précipité est souillé par des flocons jaunes du sel organique. La matière organique se manifeste également, lorsqu'on traite la solution saline par le réactif molybdique, qui donne naissance, à la température ordinaire, à un précipité vert. A chaud, une vive oxydation a lieu, et il y a précipitation de phosphomolybdate d'ammonium. Lorsque l'extraction de grandes quantités de feuilles de vigne a été opérée au moyen d'eau de distribution, on a pu isoler, en outre, de beaux cristaux de phosphate acide de calcium.

Les sels bruts sont gluants, et, traités par une petite quantité d'eau froide, ils donnent naissance à une solution colorée, riche en matière organique et abandonnant, après quelque temps, une petite quantité de bitartrate de potassium qui, après quelques jours, se recouvre d'une couche de moisissure. Traitée, à l'ébullition, par la liqueur de Fehling, la solution abandonne de l'oxyde cuivreux, et, chauffée avec la phénylhydrazine dissoute dans un excès d'acide acétique, elle donne naissance à un précipité d'un brun sale.

Traité par l'alcool, ce précipité fournit un produit fondant à 205-206° et ressemblant à la phénylglucosazine, au point de vue de son aspect et de ses propriétés.

La portion principale du précipité formé par la phényldyrazine devient déliquescente déjà dans l'alcool froid. En faisant digérer la solution aqueuse saturée des sels avec l'alcool, il n'y a point de mélange, mais néanmoins l'alcool dissout une certaine proportion de substance sucrée, qui forme facilement un dérivé de la phénylhydrazine, fondant à 205-206° et ressemblant à la phénylhydrazine. La quantité de sucre est minime.

La solution aqueuse des sels, débarrassée, autant que possible, de bitartrate et de sucre, a été chauffée à ébullition, en présence d'un lait de chaux, soumise à l'action de l'anhydride carbonique, etc., mais je n'ai pas réussi à obtenir du glycolate de calcium. Il est vrai que j'avais isolé un sel de calcium très hygroscopique, déliquescent, mais sa solution aqueuse, traitée par le nitrate d'argent, donnait naissance à un précipité gris, devenant complètement noir, à une douce chaleur.

En faisant recristalliser le bitartrate de potassium, avec emploi de noir animal, j'ai pu l'obtenir à l'état bien pur ; il se présentait alors sous forme de grandes tables hexagonales incolores ou bien de prismes allongés.

Le tartrate de calcium a été obtenu à l'état de petits cristaux, denses, gris, et retenant si énergiquement la matière colorante qu'on n'a pu les en débarrasser que par une ébullition prolongée avec du noir animal. Mais l'analyse de ce sel n'a point fourni la quantité d'eau qu'exigent les 4 molécules d'eau de cristallisation du tartrate de calcium droit. Bien plus, la quantité d'eau trouvée n'a pas été toujours identique (23,13, 23-98, 16,05).

Pour des motifs que j'indiquerai plus loin, j'ai cru nécessaire d'isoler l'acide tartrique. Dans ce but, une grande quantité de sels, contenant 98 °/₀ de bitartrate, a été recouverte d'alcool et soumise à l'action de l'acide chlorhydrique gazeux. De cette manière, il y a formation d'acide tartrique et d'un éther composé, aisément soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, éther qui, bouilli quelque temps avec de l'acide chlorhydrique concentré, se résout en ses composants. L'acide tartrique a été recristallisé dans l'eau, avec emploi de noir animal. Il formait alors de grandes colonnes dures, incolores et anhydres, fondant à 165-166°, présentant, en d'autres termes, les propriétés de l'acide tartrique ordinaire droit. Il ne faut cependant pas oublier qu'il a été isolé des tartrates, au moyen de la chaleur et d'un acide minéral fort.

B. *Extrait alcoolique.* — En triturant le résidu brun rouge, pâteux ou visqueux, provenant de la solution alcoolique avec une petite quantité d'eau, il se produit un trouble passager ; une addition de beaucoup d'eau froide détermine la formation d'un corps brun jaune floconneux, en même temps qu'une petite quantité de corps résineux prend naissance. La solution claire a été évaporée, après filtration, au bain-marie, et le résidu obtenu, repris par l'eau, donne de nouveau naissance à un corps brun jaune, bien qu'en moindre quantité, phénomène qui se renouvelle à chaque opération. C'est ainsi que les 25,5 gr. d'extrait dont il a été question plus haut ont fourni 1,4 et 0,35 gr. de corps jaune, qui a été recueilli, en vue d'un examen ultérieur. Il se dissout facilement, en s'oxydant énergiquement, dans l'acide nitrique de d. 1,48 et forme alors une solution jaune rougeâtre qui, diluée avec l'eau, devient d'un jaune très clair. Mais en traitant, par l'acide nitrique de même nature, les particules résineuses adhérant fortement aux parois de la capsule, il y a production d'une coloration violette intense, passant au bleu foncé par addition d'acide sulfurique concentré. L'eau détruit cette coloration et donne naissance à une solution encore très colorée. J'ai observé bien souvent cette réaction colorée, mais je n'ai pu l'obtenir toujours ; sa production n'a lieu, sans doute, que dans certaines conditions bien déterminées. Un produit, fournissant une magnifique réaction colorée, un peu après sa formation, ne la donnait plus du tout, après quelques heures.

La solution aqueuse, séparée d'avec le corps jaune, a été évaporée à nouveau, et le résidu obtenu a été encore une fois soumis à l'action extractive de l'alcool. La nouvelle solution a été filtrée, le filtrat évaporé et le résidu repris par l'eau et débarrassé, par filtration, de flocons insolubles. La liqueur a été soumise à la précipitation fractionnée par l'acétate de plomb. On obtient, en premier lieu, un précipité de coloration jaune brunâtre sale, ensuite un précipité jaune franc, et finalement un précipité blanc jaunâtre.

Comme la formation de ces précipités était accompagnée d'une mise en liberté d'acide acétique, j'ai traité les liquides contenant un excès d'acétate de plomb par de l'oxyde de plomb très divisé et j'ai chauffé le mélange au bain-marie, pendant un jour, en agitant fréquemment. Les précipités, formés par l'acétate de plomb, ne constituaient pas des combinaisons homogènes ; ceci était déjà reconnaissable à l'odeur qu'elles dégageaient, par l'action de l'acide sulfurique concentré, à chaud : odeur astringeante d'abord, et acide ensuite. Cependant la teneur en plomb de la fraction desséchée à 100° ne différait pas sensiblement, dans le courant d'une année.

Les précipités de l'année 1900 ont été réunis, suspendus dans l'eau bouillante et décomposés par l'hydrogène sulfuré (I). Les précipités obtenus par le lait d'oxyde de plomb ont été traités, séparément, de la même manière (II), et finalement la solution du produit principal a été débarrassée de plomb dissous (III).

I. Après élimination du sulfure de plomb, la solution a été évaporée au bain-marie à consistance sirupeuse, et l'épais sirop obtenu, traité par l'eau froide, donnait naissance à un abondant précipité jaune brun floconneux, semblable à celui dont il était question plus haut.

Cette liqueur a été filtrée ; le filtrat a été évaporé et le sirop obtenu a été abandonné au repos, ce qui avait pour résultat la formation d'une croûte cristalline, facile à enlever. La solution aqueuse de cette substance a été chauffée à ébullition avec du noir animal, et la liqueur décolorée a été évaporée. Elle abandonnait alors des cristaux incolores, durs et anhydres, d'acide tartrique fondant à 165°. Le sirop, séparé d'avec l'acide tartrique, a été soumis à l'action répétée de l'éther, ce qui produisait un extrait jaune qui, bien que donnant les réactions caractéristiques de l'acide protocatéchique par le

chlorure ferrique et le carbonate de sodium, ne permettait cependant pas d'obtenir immédiatement cet acide, parce qu'il était mélangé avec un corps étranger donnant, avec l'eau de chaux, un précipité jaune, devenant rapidement bleu à l'air. L'acide gallique se comporte à peu près de cette manière. Il a été possible, au contraire, d'isoler l'acide protocatéchique du sel de calcium soluble dans l'eau. Cet acide a pu être caractérisé par la manière dont il se comporte à chaud, vis-à-vis des réactifs indiqués ci-dessus, et par la coloration particulière qu'acquiert la solution de son sel de sodium sous l'influence du sulfate ferreux. Les colorations produites par le chlorure ferrique et le carbonate de sodium réussissent particulièrement bien en laissant tomber la solution éthérée d'une trace d'acide protocatéchique sur un filtre, ajoutant ensuite d'abord une goutte de solution diluée de chlorure ferrique et ensuite une solution diluée de carbonate de sodium. La production de ces colorations ne laissait aucun doute sur la présence d'acide protocatéchique dans le précipité calcique devenant bleu, attendu que, soumis à l'action extractive de l'éther, ce précipité fournissait, par décomposition avec l'acide chlorhydrique, un corps donnant ces colorations.

Le sirop, traité par l'éther, comme il a été indiqué plus haut, donnait de nouveau naissance, par addition d'eau, à d'abondants flocons jaune brun. La solution filtrée a été sursaturée d'ammoniaque et évaporée au bain-marie, jusqu'à réaction acide. L'addition de chlorure de calcium y déterminait un précipité sale, peu abondant, précipité qui a été recueilli sur un filtre. En neutralisant par l'ammoniaque le filtrat fortement dilué, il se formait un précipité brun jaune qui, lavé à l'eau et desséché à 100°, contenait 0,45 % d'azote et 23,90 % de calcium, c'est-à-dire une quantité de calcium plus forte que ne l'exige le tartrate de calcium, soit 21,28 %.

II. Après décomposition du mélange de sels de plomb et d'oxyde de plomb, par l'hydrogène sulfuré, la liqueur filtrée a été évaporée, le sirop foncé obtenu a été traité par l'eau ; le précipité produit, dans ces conditions, a été recueilli sur un filtre, après dépôt, et la solution fortement acide a été évaporée dans une grande capsule et abandonnée au refroidissement spontané. Après quelque temps, une forte cristallisation se manifestait et a été, tant bien que mal, séparée des eaux-mères et recueillie sur des plaques d'argile poreuses. La substance assez fortement décolorée, obtenue dans ces conditions, a été dissoute dans l'eau, la solution a été chauffée à l'ébullition avec du noir animal fraîchement lavé, filtrée et concentrée.

L'acide cristallisait à l'état de cristaux penniformes blancs, s'agglutinant en croûtes, et contenait de l'eau de cristallisation qui se dégageait, par un séjour prolongé dans l'exsiccateur ou par chauffage lent à 100. A l'état hydraté, il fondait assez irrégulièrement, à 133° à peu près, et restait alors liquide, pendant assez longtemps. Déshydraté, il fondait à 153-154°.

Le titrage de la substance déshydratée avait montré que l'acide en question était de l'acide tartrique.

La solution ammoniacale de cet acide perdait de l'ammoniaque, à l'évaporation, et laissait un résidu cristallin d'un sel ammoniacal acide. L'acide a été transformé, par le procédé bien connu, en sel de potassium acide, et cette transformation n'était accompagnée d'aucun produit secondaire.

La solution d'acide tartrique ne se troublait ni par l'eau de chaux, ni par le chlorure de calcium, ce qui fait qu'elle ne contenait pas d'acide racémique. Le sel de calcium a été obtenu par l'action du chlorure de calcium sur le sel de potassium neutre : il formait un précipité cristallin, blanc, qui a été analysé, après recristallisation dans l'eau bouillante. Il y a été trouvé 22,45 % d'eau et 21,26 % de calcium ; le sel hydraté $C^4H^4CaO^6$ exige 22,31 % d'eau ; le sel anhydre 21,28 % de calcium.

L'acide tartrique se dissolvait difficilement dans l'acide chlorhydrique froid, mais facilement dans l'acide concentré et chaud. La solution a été évaporée et le résidu cristallin a été recristallisé dans une petite quantité d'eau. La substance obtenue a été anhydre, mais formait, à l'instar de la matière première, des cristaux penniformes blancs, enchevêtrés, fondant à 153-154° et se solidifiant, aussitôt au sortir du bain de fusion.

Les eaux-mères contenaient encore d'abondantes quantités d'acide tartrique et d'autres acides encore, tel l'acide protocatéchique facile à reconnaître à ses réactions caractéristiques. Ces acides ont été enlevés du sirop, par agitation avec l'éther, et séparés, au moyen d'eau, en acides succinique et protocatéchique. Les deux acides ont été isolés à l'état cristallisé. Les aiguilles d'acide protocatéchique avaient un éclat presque argenté, mais présentaient une faible coloration grise. L'acide succinique fondait à 180° et répandait, à chaud, l'odeur bien connue. La solution de son sel ammoniacal donnait avec le chlorure ferrique la réaction caractéristique connue.

III. Après élimination du sulfure de plomb par filtration, la liqueur filtrée a été complètement débarrassée d'acide acétique. Ensuite le sirop épais a été dissous dans une grande quantité d'eau et la solution obtenue a été abandonnée au repos, pendant plusieurs jours.

Le faible dépôt rouge brun a été recueilli sur un filtre et le filtrat a été évaporé au bain-marie, jusqu'à acquérir la consistance d'un sirop épais. A l'aide de quelques centimètres cubes d'alcool, ce sirop a été transvasé dans un entonnoir séparateur, où il a été agité avec une grande quantité d'éther, opération qui a été répétée encore deux fois. Le premier extrait éthéré était d'un jaune rougeâtre, le second n'avait plus qu'une faible coloration, et le troisième était presque incolore. Ces trois extraits éthérés ont été évaporés. Le résidu de l'évaporation était constitué par un sirop jaune rougeâtre, à réaction fortement acide, auquel l'éther enlevait principalement des acides forts (I). L'épais sirop séparé des extraits éthérés comportait environ 40 centimètres cubes ; il a été soumis à l'action de l'alcool à 95 % et dilué, avec de l'alcool, à 150 centimètres cubes, sans qu'il ait été tenu compte du corps graveleux insoluble. Ce mélange a été additionné de 50 centimètres cubes d'éther, et, après mélange, il y avait formation d'un abondant précipité. Après classification, une nouvelle portion de 50 centimètres cubes d'éther a été ajoutée, et la liqueur mélangée a été de nouveau abandonnée au repos. Après nouvelle classification, la liqueur brune et brillante a été recueillie à part, et le résidu a été soumis à l'action extractive de l'alcool (à 95 %) bouillant, jusqu'à ce que ce véhicule ne se colorât plus. L'évaporation de la solution éthéroalcoolique laissait un sirop brun, brillant (II) qui, conservé à l'air, ne moisissait

pas, ce qui le différenciait de la solution aqueuse concentrée des portions de l'extrait insolubles dans l'alcool. En effet, après un séjour à l'air de plusieurs jours, ces portions étaient recouvertes d'un voile de moisissures (III). Ces portions, également insolubles dans l'alcool bouillant, contenaient des matières minérales, parmi lesquelles il a été possible d'identifier la potasse et des traces d'acide phosphorique. Pour isoler ces corps, la solution aqueuse a été additionnée d'acide chlorhydrique et évaporée, ce qui a déterminé, en outre, la formation d'un produit gris brun, insoluble dans l'eau et l'alcool. Le corps, se trouvant dans le filtrat alcoolique, est devenu, grâce à cette opération, très soluble dans l'alcool froid. Sa solution aqueuse se distinguait, tout au plus, par un éclat plus faible de la solution du produit II.

Agitée avec l'éther, la fraction I fournissait une liqueur d'un jaune d'or, à réaction acide, et donnant naissance à une coloration verte, par le chlorure ferrique. A l'évaporation, elle laissait un résidu sirupeux dans lequel se formaient bientôt des cristaux, de telle sorte qu'il acquérait une consistance visqueuse. L'identification de ces cristaux a pu être faite sans difficulté : ils consistaient en acide succinique. Mais la majeure partie de cet acide restait dans le sirop, qui, de même que la portion principale de I, insoluble dans l'éther, contenait, en outre, une substance, dont la solution aqueuse se comportait de la même manière, à l'ébullition avec un mélange composé de phénylhydrazine et d'une grande quantité d'acide acétique.

Pour éliminer l'acide succinique, le sirop, pesant 2,67 gr., a été chauffé à l'étuve, à 105°, jusqu'à apparition d'odeur d'acide succinique. Cette opération a eu pour résultat une augmentation de poids de 1,14 gr. et, en même temps, une modification profonde de la substance soluble dans l'eau. Le produit de la réaction, pesant 1,24 gr., formait une masse tout à fait insoluble dans l'eau froide, fondant dans l'eau bouillante et facilement soluble dans l'alcool froid. Il a été reconnu dans la suite qu'elle était constituée par un éther composé. Une fraction de 0,2841 gr. seulement est restée soluble dans l'eau, et sa solution aqueuse donnait toutes les réactions de l'acide protocatéchique.

Bien que l'opération décrite n'ait pas permis d'atteindre le but poursuivi, elle est devenue néanmoins le moyen de pénétrer dans la nature des matières si difficiles à manier.

Il a été question plus haut de précipités qui se forment par l'action de l'eau sur le résidu de l'infusion alcoolique. Ces corps ont été en solution dans l'infusion aqueuse de feuilles de vigne, et la cause de leur précipitation ne peut être due qu'à un dédoublement d'une substance glucosique soluble, par l'action de la chaleur, pendant l'évaporation. En même temps, une oxydation peut, mais ne doit pas se produire. A ces précipités insolubles dans l'eau froide devait correspondre un composé soluble, et ce composé soluble devait se retrouver dans les extraits I, II et III.

Ces extraits constituent réellement les composés solubles correspondants, bien que, sous une forme impure, dans le cas des extraits II et III. Chauffés dans l'étuve, à 105°, ils abandonnaient encore environ 20 $^0/_0$ de leur poids de substance insoluble, d'un brun foncé, et se transformaient en produits solubles dans l'alcool et l'eau, en produisant des solutions jaunes, mais insolubles dans l'éther. Les solutions de ces substances, portées à l'ébullition avec la phénylhydrazine et l'acide acétique en excès, fournissent, à l'instar de la solution correspondante de I, la même poudre brun rouge insoluble dans l'eau et l'ammoniaque, déliquescente dans l'alcool absolu. Les solutions se comportaient également d'une manière identique vis à-vis des solutions de résorcine ou de pyrogallol dans l'acide sulfurique concentré, elles donnaient naissance, en d'autres termes, à des zones ou des anneaux rouge jaune et déterminaient, dans certaines conditions de concentration bien déterminées, la coloration bleu foncé de l'acide sulfurique avec le mélange de résorcine.

Toutes ne rougissent pas à l'ombre le réactif de Schiff (solution décolorée de rosaniline) et cependant les produits solubles dans l'eau de II et de III ne sont pas tout à fait identiques. C'est ainsi que j'ai obtenu une fois, dans le sirop évaporé de III, un faible dépôt cristallin qui a été recueilli sur de l'argile poreuse et recristallisé. La substance, cristallisant en longues aiguilles, se dissolvait très facilement dans l'eau froide et dans l'acide sulfurique concentré froid Cette solution ne se colorait pas à chaud. La substance ne se dissolvait que peu ou point dans l'éther, l'éther acétique, l'acétone, le chloroforme et l'anhydride acétique. Sa solution aqueuse ne contenait pas d'acide chlorhydrique et ne se colorait pas par addition de chlorure ferrique en solution diluée. La substance est exempte d'azote ; chauffée sur la lame de platine elle se boursoufle et fond, pour former une masse écumeuse, complètement brûlée. Dans le petit tube fermé, il a été possible d'observer une sorte de fusion à 217°, mais la substance restait opaque et boursouflée et formait, à une température plus élevée, un sublimé noir, à l'extrémité supérieure du tube Pour le reste, III contenait une quantité de substance neutre plus forte que II ; il a été possible de la précipiter dans la solution alcoolique, par l'éther, et de l'isoler dans la préparation du sel de calcium, attendu qu'elle est soluble dans l'alcool, tandis que le sel de calcium y est insoluble.

Mais avant de continuer la description de ces corps importants, je crois utile de dire quelques mots au sujet des substances précipitées et dédoublées, insolubles dans l'eau froide. En suspension dans l'eau, elles sont à peu près neutres, avec la phénolphtaléine comme indicateur ; en suspension dans l'alcool, lorsque, en d'autres termes, elles ne sont pas solubles dans l'alcool, elles ne nécessitent que quelques unités pour cent de potassium, pour être complètement saturées, et elles sont entièrement solubles dans un excès de lessive de potasse. Elles renferment toutes de l'azote dont on peut constater des traces dans le produit de décomposition soluble dans l'eau, produit dont il a été question plus haut. Dans une solution bouillante de réactif de Fehling, elles précipitent de l'oxyde cuivreux, ou bien elles fournissent, en même temps qu une faible proportion d'oxyde cuivreux, des précipités volumineux, comme la portion insoluble dans l'alcool de II, ou bien uniquement des précipités de cette nature, comme les produits insolubles dans l'eau et l'alcool de III.

Le produit provenant de l extrait peut être dédoublé en deux portions, par l'alcool bouillant. La portion principale est insoluble dans l'alcool et constitue une poudre brun jaune, qui se dissolvait dans

l'ammoniaque et la potasse diluée, et qui colore peu à peu en brun une solution de carbonate d'ammonium. Par une ébullition prolongée dans l'eau, le corps se dissout partiellement et abandonne une très petite quantité d'une substance, également soluble dans l'eau froide, qui, traitée par le chlorure ferrique, donne naissance à une coloration vert sale. En même temps, il éprouve une condensation interne, comme le prouve le poids de la matière première comparé aux poids des produits obtenus. Il réduit la liqueur de Fehling et est équivalent à 46,35 % de sucre de raisin, les calculs étant faits à l'aide de la table d'Allihn. Le corps se dissout dans l'acide sulfurique concentré froid avec une coloration d'un brun brillant, et contient 1,75 % d'azote. Il se dissout à la longue dans l'anhydride acétique à 60°, en se transformant en combinaisons acétylées. La substance, éliminée de ce corps au moyen d'alcool, se distingue avant tout par sa nature acide beaucoup plus prononcée. Chauffée, elle se boursoufle fortement, donnant naissance à une variété de goudron, à odeur très désagréable, peu soluble dans l'eau et dont la solution alcoolique se colore en vert intense par le chlorure ferrique. Chauffé avec l'eau, le corps fond et produit une solution jaune intense, à odeur forte, il se solidifie peu à peu, dans la liqueur bouillante, qui se trouble, par le refroidissement, devient moins colorée et ne renferme, en fin de compte, qu'une très faible proportion de substance jaune. Le filtrat concentré abandonnait une petite quantité de résine, qui produisait une coloration bleue, sous l'influence de l'acide nitrique d. 1,48 et de l'acide sulfurique concentré. La solution, débarrassée de résine, donnait, avec une solution diluée de chlorure ferrique, une coloration verte intense, et fournissait un sel de calcium très facilement soluble dans l'eau : elle ne contenait donc pas de sucre. La substance mère, bouillie avec l'eau, éprouve une condensation. Elle réduit la liqueur de Fehling et est équivalente à 36,3 % de sucre de raisin, tandis que les produits qui en dérivent, insolubles dans l'eau froide, ont un pouvoir réducteur respectivement équivalent à 44,01 et 46,6 % de sucre de raisin.

Les composants solubles dans l'eau de II et de III ont servi à la préparation de sels de calcium, par l'action d'un lait de chaux dilué, d'acide carbonique et d'alcool. Les filtrats alcooliques étaient colorés en jaune et renfermaient, dans le cas de III, une proportion non négligeable d'un corps à réaction neutre. Les sels de calcium étaient déliquescents à l'air humide. Ils ont été desséchés sous l'exsiccateur, et chauffés un peu, à 100°, avant d'être analysés Ils renfermaient tous à peu près la même proportion de calcium, ce qui permet de conclure que les substances en question ont la même composition.

Recherches de matières colorantes étrangères dans les spiritueux.

Par MM. **C. A. Crampton** et **J. D. Simons**.

(*Journal of the American Chemical Society*, vol. XXII, p. 810.)

Nous avons indiqué antérieurement (1) une méthode de recherche du caramel dans les spiritueux et les vinaigres, méthode basée sur l'absorption de la matière colorante du caramel par l'argile à fouler. Depuis, la méthode nous a donné toujours des résultats satisfaisants, et la seule difficulté qu'elle présente est due à la variabilité des propriétés de l'argile du commerce.

Nous avons donc imaginé une méthode qui ne présente pas cet inconvénient. La nouvelle méthode est simplement et uniquement basée sur l'insolubilité de la matière colorante du caramel et du jus de pruneaux dans l'éther, les seules matières colorantes qui, à notre connaissance, sont employées à colorer artificiellement les spiritueux. La matière colorante du bois de chêne est, au contraire, soluble dans l'éther qui l'enlève de ses solutions aqueuses ou alcooliques.

Il a été constaté qu'un seul traitement à l'éther était suffisant pour enlever complètement les matières colorantes qui y sont solubles, un second traitement avec une nouvelle portion d'éther ne communique au dissolvant aucune coloration. L'essai est opéré en agitant l'échantillon suspect avec l'éther, séparant la couche éthérée de la couche aqueuse et comparant la teinte de cette dernière, au moyen du teintomètre, avec la teinte de la liqueur primitive. Il est nécessaire cependant de donner à l'échantillon un degré alcoolique type, parce que la couche éthérée se charge de la majeure partie d'alcool, de sorte que la couche aqueuse, contenant la matière colorante insoluble dans l'éther, devient plus concentrée, tant dans le cas de liqueurs à titre alcoolique élevé que dans le cas de liqueurs à titre alcoolique bas, ce qui donne des résultats peu concordants. Pour obvier à cet inconvénient, on évapore l'échantillon suspect, au bain-marie, jusqu'à élimination complète d'alcool. On ajoute alors une quantité connue d'alcool absolu, parfaitement limpide, qui, dissolvant la matière colorante précipitée, donne naissance à une solution claire.

On en refait le volume primitif et on l'examine au teintomètre. On en traite alors une portion aliquote par un volume déterminé d'éther, on sépare la couche aqueuse et on détermine sa teinte. En comparant les résultats obtenus, on peut tirer des conclusions certaines, au point de vue de la nature de l'échantillon examiné. Une liqueur naturelle cède 40-50 % de matière colorante, tandis que les spiritueux colorés par le caramel uniquement ne subissent aucune modification, la couche éthérée demeurant limpide et claire.

Pour opérer l'extraction éthérée, nous nous servons avec avantage d'un entonnoir séparateur, de forme spéciale, qui n'est qu'une légère modification ou plutôt une simplification de l'appareil de Röse modifié par Bromwell appareil employé au dosage de l'huile de fusil dans les alcools. Notre appareil consiste essentiellement en un entonnoir séparateur ordinaire dont la douille graduée se termine par

(1) *Journ. Amer. Chem. Soc.*, XXI, 355.

un réservoir de 25 centimètres cubes de capacité et muni d'un robinet. L'entonnoir proprement dit a une capacité de 100 centimètres cubes environ.

Voici comment on procède. On évapore au bain-marie, jusqu'à siccité, 50 centimètres cubes de liqueur à examiner, et on transvase le résidu dans une fiole bouchée à l'émeri, de 50 centimètres cubes; on ajoute alors 25 centimètres cubes d'alcool absolu et, après refroidissement à la température voulue, on ajoute de l'eau jusqu'au trait de jauge. Après avoir bien mélangé, on prélève 25 centimètres cubes qu'on laisse couler dans l'entonnoir séparateur et on traite par 50 centimètres cubes d'éther. On laisse en contact pendant une demi heure, en secouant de temps en temps. Après une séparation bien complète des deux couches, on rétablit le volume primitif, soit 25 centimètres cubes, de la couche inférieure. On agite de nouveau et, après séparation, on soutire la couche aqueuse, pour l'examiner au teintomètre. En même temps, on examine la couleur de la liqueur primitive et on calcule la quantité de matière colorante dissoute par l'éther.

Contributions à l'analyse du vin

Par **M. F. Freyer**.

(*Oesterreichische Chemiker-Zeitung*, vol. IV, p. 129)

La méthode actuelle de dosage direct de l'extrait ne peut être considérée comme une méthode exacte, parce que les résultats sont fortement influencés par la manière dont on procède à l'évaporation, par la durée de la dessiccation, voire même par la forme de la capsule et de l'étuve. Quelques précautions que l'on prescrive, c'est l'opérateur qui décide, en fin de compte, si l'extrait est suffisamment évaporé et quand il faut porter la capsule à l'étuve ; il faut une attention soutenue, pour ne pas dépasser ce point. Il en résulte que les dosages de l'extrait, faits par différents chimistes, ne concordent pas aussi bien qu'on serait en droit de le désirer. Il n'y a aucun motif qui s'oppose à la détermination de l'extrait à l'aide de la densité du vin préalablement débarrassé d'alcool, comme cela se fait pour les vins doux et la bière. S'il est vrai que l'extrait ainsi obtenu n'est pas identique à la teneur réelle en matière sèche — autant qu'il est permis d'employer ce terme pour des liquides contenant de la glycérine, — il n'en est pas moins vrai que le dosage direct de l'extrait se trouve dans le même cas. Mais le dosage indirect, à l'aide de la densité, est plus avantageux, en ce sens, que toutes les sources d'erreurs provenant de l'évaporation et de la dessiccation n'entrent presque pas en ligne de compte. Aussi devient-il possible d'obtenir une concordance suffisante, en répétant la même analyse, de même qu'elle est suffisante entre plusieurs opérateurs. On pourrait même aller plus loin encore et munir le picnomètre, destiné à recueillir le distillat, d'une marque à 70 centimètres cubes. De cette manière, on distillerait toujours la même quantité de liquide, et on éviterait ainsi une concentration trop forte du résidu et le passage de quantités variables de constituants difficilement volatils. Je propose donc de déterminer l'extrait à l'aide de la densité du résidu de la distillation, résidu dont on parfait le volume primitif, et d'avoir recours soit aux tables de Haas (17,5°C), soit aux tables de Windisch (15°C).

En ce qui concerne la détermination de l'acidité, il y a lieu de faire les remarques suivantes. Bien qu'on ne connaisse pas encore avec certitude un grand nombre d'acides et de sels acides qui déterminent l'acidité d'un vin, on peut néanmoins admettre que la modification de l'acidité, survenant à la suite d'un magasinage, d'un moût fraîchement fermenté, est due à une élimination presque complète de tartre. Mais la quantité de tartre éliminé et la diminution de l'extrait sec, qui en résulte, ne sont pas identiques à la diminution de l'acidité, calculée en acide tartrique, vu que 188 parties de tartre ne correspondent qu'à 75 parties d'acide libre.

Il s'ensuit que l'extrait résiduel exempt d'acide, si important pour l'appréciation d'un vin, est plus faible après l'élimination du tartre qu'avant.

Si, par exemple, un vin contient 16,88 gr. d'extrait total et 6,88 gr. d'acide libre, calculé en acide tartrique, l'extrait résiduel sera de 10,00 gr. par litre. En admettant qu'il y a élimination de 1,88 gr. de tartre, l'extrait total ne comporte plus que 15,00 gr., l'acide libre 6,88 — 0,75 = 6,13 gr. et l'extrait résiduel 8,87 gr. par litre. Des différences aussi prononcées peuvent se présenter surtout avec les jeunes vins très acides, mais aussi lorsque, par exemple, l'élimination de tartre est activée par un fort abaissement de température.

C'est pourquoi je voudrais proposer d'accorder au dosage du tartre une importance plus grande et d'en faire toujours mention dans le certificat d'analyse. On représentera, de plus, comme acide libre (en acide tartrique ou acide malique), l'acidité qui reste, après avoir déduit de l'acidité totale la quantité d'alcali consommé par le titrage du tartre.

L'extrait résiduel serait alors égal à l'extrait total (exempt de sucre), à doser indirectement, diminué des quantités de tartre et d'acide libre. Un vin qui renferme, d'après les méthodes actuellement en vigueur : extrait 18,5 ; acidité fixe 6,0 ; tartre 2,0, d'où extrait résiduel 12,5, serait représenté, en suivant le calcul proposé, de la manière suivante : extrait 18,5 ; tartre 2,0 ; acide libre $6{,}0 - \frac{2{,}0 - 75}{188} = 5{,}2$; extrait résiduel 18,5 — 2,0 — 5,2 = 11,3 gr. par litre.

Dosage de l'acide phosphorique dans les vins par la méthode officielle.

Par **M. A. Sartori**.

(*Chemiker Zeitung*, vol. XXV, p. 263.)

Je vais rappeler tout d'abord la méthode officielle, telle qu'elle a été formulée par une ordonnance du chancelier de l'Empire allemand, en date du 25 juin 1896.

« On additionne, dans une capsule en platine, 50 centimètres cubes de vin de 0,5-1 gr. d'un mélange composé de 1 partie de salpêtre et de 3 parties de carbonate de sodium et on évapore à consistance sirupeuse. On carbonise le résidu, on épuise le charbon par l'acide nitrique, on filtre et on lave le charbon à plusieurs reprises ; finalement on l'incinère avec le filtre. Les cendres sont humectées d'acide nitrique, reprises par l'eau chaude, et la solution obtenue est réunie au premier extrait, dans un gobelet de 200 centimètres cubes de capacité. Cette liqueur est additionnée de 25 centimètres cubes de réactif molybdique (150 grammes de molybdate d'ammonium dissous dans un litre d'ammoniaque) et de 25 centimètres cubes d'acide nitrique d. 1,2. On chauffe au bain-marie, à 80°C, ce qui détermine la formation d'un précipité jaune de phosphomolybdate d'ammonium. On abandonne dans un endroit chaud, pendant six heures, on décante sur un filtre la liqueur surnageante claire, on lave le précipité, quatre à cinq fois, avec une liqueur molybdique diluée (100 parties de réactif molybdique, 20 parties d'acide nitrique d. 1,2 et 80 parties d'eau), en laissant déposer, après chaque lavage, et décantant la liqueur claire sur le filtre, etc.

En suivant rigoureusement le mode opératoire décrit ci-dessus, j'avais fréquemment eu l'occasion de constater qu'en ajoutant le réactif molybdique concentré, le précipité ne se formait point, bien que j'eusse maintenu le liquide au bain-marie bouillant, pendant assez longtemps. La température du liquide était, dans ces conditions, de 84°C. Le précipité jaune ne prenait naissance qu'au bout de plusieurs heures ; il a été abandonné alors au repos prescrit de 6 heures, dans un endroit chaud, et je me suis assuré, en examinant le filtrat que, la plupart du temps, tout l'acide phosphorique en présence avait été précipité.

Mais dernièrement, tout en suivant la marche indiquée, je n'ai pas réussi à précipiter complètement l'acide phosphorique. Il ne s'agissait nullement d'un vin exceptionnellement riche en acide phosphorique et les réactifs employés étaient de préparation récente. Voici le résultat du premier dosage, fait exactement d'après la méthode officielle : 50 centimètres cubes de vin avaient fourni 0,0167 gr de pyrophosphate de magnésium. Mais je dois faire remarquer que la liqueur, séparée du précipité molybdique, donnait encore naissance à un précipité jaune, sous l'influence de la chaleur. Recueilli, après plusieurs heures, ce précipité a été soumis au même traitement que le précipité obtenu en premier lieu et il avait fourni 0,0031 gr. de pyrophosphate de magnésium, de sorte que la quantité totale de ce sel était de 0,0167 + 0,0031 = 0,0198 gr.

Un dosage de contrôle a été fait alors de la même manière, si ce n'est que la solution d'acide phosphorique, additionnée de réactif molybdique, a été chauffée à feu nu, jusqu'à commencement d'ébullition. Elle a été abandonnée alors au repos, pendant 6 heures et dans un endroit chaud. Dans ce cas, le filtrat, séparé du précipité molybdique, demeurait clair, même après chauffage prolongé, et j'ai obtenu 0,0196 gr. de pyrophosphate de magnésium, c'est à-dire une quantité qui concorde parfaitement avec la quantité *totale* trouvée en premier lieu. On voit donc que la méthode officielle ne donne pas toujours des résultats certains. Pour éviter donc des erreurs regrettables, il est bon de chauffer fortement, en la remuant souvent, la solution phosphorique additionnée de réactif molybdique, ou de la plonger au moins dans un bain-marie bouillant. Il serait à recommander aussi de concentrer un peu la solution nitrique, avant d'y ajouter le réactif molybdique, parce qu'il est préférable de précipiter l'acide phosphorique en solution plutôt concentrée. Quoi qu'il en soit, il ne faut jamais négliger d'essayer le filtrat provenant du précipité molybdique, et cela en le chauffant avec une nouvelle portion de réactif molybdique, comme le recommande Fresenius, dans son analyse quantitative.

Je ne puis m'empêcher d'attirer également l'attention sur un inconvénient de la seconde partie de la méthode officielle pour doser l'acide phosphorique. Il s'agit de la dissolution du précipité molybdique dans l'ammoniaque et de la précipitation de l'acide phosphorique par la mixture magnésienne. La méthode officielle prescrit d'additionner la liqueur neutralisée de « 5 centimètres cubes d'ammoniaque » et d'ajouter, après la précipitation par la mixture magnésienne, « 40 centimètres cubes de solution d'ammoniaque ». Mais on ne trouve aucune indication sur la concentration de ces deux réactifs, et on sait que l'ammoniaque n'est pas sans exercer une certaine influence sur la solubilité du précipité. D'après Fresenius, il faut opérer cette précipitation également en milieu plus ou moins concentré et veiller à ce que la teneur totale en ammoniaque soit de 2,5 % environ.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 9 septembre. — Observations de la planète G. Q. faites à l'Observatoire d'Alger, à l'équatorial coudé de 0,318 m. d'ouverture, par M. F. Sy.

— Sur l'existence des fonctions fondamentales. Note de M. Stekloff.

— Sur les invariants intégraux. Note de M. de Donder.

— Sur l'impossibilité de représenter par des courbes isosphygmiques, ou d'égale fréquence de séismes, la répartition de l'instabilité dans une région sismique donnée. Note de M. F. de Montessus de Ballore.

— Sur l'apparition simultanée des moustiques du genre *Anopheles* et des premiers cas de paludisme dans la région de Constantine. Note de M. A. Billet.

— Sur la biologie de la Galéruque de l'Orme. Note de M. A. Ménégaux.

Depuis quelques années la Galéruque s'est multipliée d'une façon extraordinaire, à tel point que cet insecte peut être rangé, maintenant, parmi les plus nuisibles. Il vit ainsi que sa larve surtout sur l'orme champêtre. Le moyen de destruction qui semble le plus pratique et qui paraît offrir les meilleurs résultats, consiste soit à fournir aux larves un lit de mousse ou de foin où elles se réfugieraient et qu'on incinéreraient, soit de détruire, le matin au lever du soleil, les adultes en les faisant tomber des branches sur des toiles étendues, enfin la recherche des retraites hivernales, le ratissage des feuilles mortes, leur incinération arriveraient à débarrasser le parc ou la pépinière de la majeure partie de ces animaux.

— M. V. M. Bec adresse un travail manuscrit à « l'Extraction des racines des nombres. »

— M. Ch. Sébillot, adresse une note relative à « l'Aviation ».

Séance du 16 septembre. — Démonstration et usage des formules relatives au réfractomètre par M. A. Cornu.

— Sur la voûte élastique. Note de M. Poisson.

— Sur l'emploi simultané de la télégraphie multiplexe et de la télégraphie ordinaire dans le même circuit. Note de M. E. Mercadier.

— Sur le poids moléculaire de l'hydrate de chloral à la température d'ébullition. Note de M. de Forcrand.

On peut appliquer la formule donnée récemment (C. R. t. CXXXIII, p. 368) au cas de certains composés qui se dissocient plus ou moins complètement à la température d'ébullition. La valeur de M. fera connaître s'il y a réellement dissociation, et, dans une certaine mesure quelle en est l'importance. L'hydrate de chloral par exemple, donnera.

$$L = 21\,900 \text{ cal.} \qquad S = 5\,500 \text{ cal.}$$

$$\frac{L + S}{369,5} = 74,1.$$

Ce nombre 74,1 est plus du double de la moyenne 30 ; mais, il doit en être ainsi pour deux raisons dans l'hypothèse actuelle. D'abord l'hydrate de chloral étant complètement séparé en eau et chloral nous avons deux molécules et la valeur moyenne du quotient doit être 60. En outre, le terme 21900 contient en réalité la chaleur de volatilisation et la chaleur de combinaison (+ 6230 cal. Berthelot). On doit donc retrancher ici 6230 cal. de 21900 + 5500 et trouver un nombre voisin de 60 comme quotient. En effet, on obtient 57,30. Bien plus, ce quotient est un peu plus faible que 60, quoique très voisin, ce qui indique que la dissociation n'est pas absolument totale. Sous une autre forme on peut dire que si

$$21\,900 + 5\,500 - 6\,230 = 21\,170 \text{ cal.}$$

représente la valeur de (L + S) pour 165,5gr. de chloral hydraté, on aura pour 1 gramme $l + s =$ 128 cal. d'où $\frac{128 \times M}{369,5} = 30$ d'où M = 86,60. C'est la valeur du poids moléculaire à l'ébullition, alors que le poids moléculaire moyen serait $\frac{165,5}{2} = 82,75$ s'il y avait dissociation complète.

Enfin si l'on prend la moyenne 30,585 entre 29,73 qui est la valeur $\frac{L + S}{T}$ pour l'eau et 31,44 qui est celle du chloral on trouve $M = \frac{369,5 \times 30,585}{128} = 88,29$. De cette étude, il résulte que l'on peut déterminer la portion d'hydrate de chloral non dissociée. Cependant comme l'on ne connaît pas exactement la valeur du coefficient 30,585 le calcul serait trop incertain ; enfin elle démontre qu'à la température normale d'ébullition la dissociation de l'hydrate de chloral n'est pas totale.

— Sur la dunite de Koswinsky-Kamen (Oural). Note de MM. Duparc et Pearce.

— Une nouvelle grotte avec parois gravées à l'époque paléolithique. Note de MM. Capitan et Breuil.

Cette nouvelle grotte est sise aux Combarelles commune de Tayac (Dordogne) à 2 kilomètres environ de la grotte de la Montho et à 3 kilomètres de la station classique des Eyzies. Cette grotte se compose d'un long boyau d'une longueur totale de 225 mètres sur une largeur moyenne de 1,50 à 2 mètres et une hauteur variant de 0,50 m. à 3 mètres. Les figures tracées sur les parois commence à se montrer avec netteté à partir de 119 mètres de l'entrée. Elles sont de grandeur variable, quelques-unes atteignent jusqu'à 1 mètre de longueur sur 0,75 à 1 mètre de hauteur. Elles sont d'une netteté incroyable tout à fait saisissante, elles sont d'une correction de dessin qui permet de reconnaître toute une série de détails de plus intéressants. Les animaux représentés, tantôt en partie, tantôt entièrement sont surtout le cheval, un équide ressemblant à l'hémione, le bœuf, l'aurochs, le bouquetin, l'antilope, saiga, le renne et enfin le mammouth et certains animaux que l'on n'a pas pu identfier. Le nombre des figures d'animaux entiers est de 64, on a pu en outre dessiner 43 têtes d'animaux.

Il paraît hors de doute que ces figurations, dont la haute antiquité ne peut être niée, n'ont pu être exécutées que par des artistes reproduisant les animaux qu'ils voyaient. Elles remontent donc à l'époque où vivaient, en France, le mammouth et le renne ; elles sont donc paléolithique, et très vraisemblablement magdaléniennes.

— Rayons lumineux divergents à 180° du soleil. Note de M. Jean Mascart.

— M. H. Tival adresse un complément à sa note précédente sur « l'application des ondes-électriques à la transmission des variations lumineuses ». Ces deux notes sont renvoyées à l'examen de MM. Cornu et Lippmann.

— M. Molinié adresse une lettre relative à sa précédente communication « sur la surproduction du maïs. »

Séance du 23 septembre. — M. le Maire d'Arbois prie l'Académie de vouloir bien se faire représenter à l'inauguration du monument élevé à Pasteur qui doit avoir lieu à Arbois, le 29 septembre 1901. — M. Cailletet est désigné pour représenter l'Académie à cette cérémonie.

— Les systèmes binaires et les couples d'éléments cinématiques. Note de M. Kœnigs.

— La lécithine dans la tuberculose. Note de MM. Claude et Zaky.

Les auteurs croient pouvoir conclure de ces recherches que la lécithine, grâce à son action en quelque sorte spécifique (?) sur l'élimination des phosphates par les urines, et son influence remarquable sur les échanges nutritifs (élévation du coefficient $\frac{AzU}{AzT}$ ou d'utilisation azotée ? ? ?) peut être considérée comme un adjuvant précieux des diverses méthodes de traitement de la tuberculose.

— Sur les ravages de la Pyrale dans le Beaujolais et sur la destruction des papillons nocturnes au moyen de pièges lumineux alimentés par le gaz acétylène. Note de MM. G. Gastine et Vermorel.

— Répartition de l'acidité dans la tige, la feuille et la fleur. Note de M. A. Astruc :

1° L'acidité de la tige diminue à mesure que l'on s'éloigne du sommet ;

2° L'acidité des feuilles, supérieure à celle de la tige, est en raison inverse de l'âge, les plus jeunes étant par conséquent les plus acides ;

3° Dans une même feuille le maximum d'acidité se trouve vers la zone de croissance ;

4° L'acidité de la fleur décroît depuis l'état de bouton jusqu'au complet épanouissement. Ce sont donc toujours les parties les plus jeunes qui présentent le plus d'acidité.

— Une nouvelle grotte avec figures peintes sur les parois à l'époque paléolithique. Note de MM. Capitan et Breuil.

Des figures peintes en noir ou en brun représentant des rennes, un cerf, des équides, des antilopes, des mammouths, des animaux indéterminés, des ornements géométriques, des signes scalariformes ont été découverts sur les parois de la grotte de Font-de-Gaume sise dans la vallée de la Beune 1,500 k. des Eyzies et 2 kilomètres de la grotte des Combarelles. Cette grotte forme un étroit boyaude 123,80 de long sur une largeur de 2 à 3 mètres et un hauteur de 708 mètres.

— M. Aug. Coret adresse une note relative à « son loch à indications instantanées, à deux tubes de Pitot ».

Séance du 30 septembre. — Problème de la dissipation en tous sens, de la chaleur, dans un mur épais à face rayonnante, par Boussinesq.

Remarques sur la formation des acides dans les végétaux par MM. Berthelot et André. Sans revenir ici sur les conclusions de leurs études, au point de vue de la répartition des acides dans les organes des plantes et de leur relation avec la formation des principes albuminoïdes, il a paru utile aux auteurs de la présente note de rappeler qu'il n'existe aucune relation entre la dose totale des acides végétaux contenus dans une plante à l'état libre ou combiné et le titre acidimétrique des jus extraits de ses différentes parties. Or, il résulte de ce fait que le maximum du titre acidimétrique ne répond d'ailleurs pas toujours aux parties les plus jeunes.

— M Troost présente à l'Académie la treizième édition de son « Traité élémentaire de chimie ».

— Sur les dessins gravés et peints à l'époque paléolithique sur les parois de la grotte de la Mouthe (Dordogne). Mémoire de M. Emile Rivière.

M le secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance :

1° Une traduction française de l'ouvrage de M. V. Uchermann de l'Université de Christiania portant pour titre : « Les sourds-muets en Norwège » ;

2° Un volume intitulé : « Lehrbuch der mechanik in élementar Darstellung mit Anwendungen und Uebungen aus den Gebieten der Physik und Technik ».

M. Gréhant prie l'Académie de vouloir bien le comprendre parmi les candidats à la place d'Académicien libre actuellement vacante.

— Sur les équations différentielles linéaires de second ordre à coefficient algébrique. Note de M. P. J. Suchar.

— Sur l'état variable des courants. Note de M. Petot.

— Calcul de la chaleur de volatilisation et de la chaleur de fusion de quelques éléments. Note de M. de Forcrand.

On peut à l'aide de la formule générale $\frac{L+S}{T} = \frac{(l+s)M}{T} = 30$, calculer L + S suivant que l'on connaît T et M. Pour le phosphore on ne possède aucune détermination de L. Or, en appliquant la formule ci-dessus puisque l'on connaît M S et T on peut arriver à calculer L qui est égal à 16716 cal. pour $P^4 = 124$, pour $P = 31$ on aurait $L' = 4044$ et $L' + S' = 4044 + 156 = 4\,200$ cal. On pourra donc rapporter les données thermiques du phosphore à l'état gazeux. Ainsi pour l'hydrogène phosphoré on aura :

$$P \text{ gaz} + H^3 \text{ gaz} = PH^3 \text{ gaz} = 9\,100 \text{ cal.}$$

On pourra étendre avec moins de certitude ce raisonnement à l'arsenic, au silicium et au carbone.

— Nitromannite et nitrocellulose. Note de MM. Léo Vignon et Gérin.

Conclusions : *a*) La penta et l'hexanitromannite réduisent énergiquement la liqueur aupro-potassique; *b*) Cette propriété, dans son intensité principale, n'est pas attribuable à la formation de mannate ; *c*) La nitromannite, traitée par le chlorure ferreux donne la mannite non réductrice. A ce point de vue elle ne se comporte pas comme les nitrocelluloses.

— La formation d'un dérivé isatinique de l'albumine. Note de M. Julius Gnezda.

L'albumine traitée par l'acide hypochloreux ne perd pas tout son azote la combinaison azotée, qui reste serait un dérivé indolique. En effet en soumettant de la peptone à l'action de l'acide hypochloreux on obtient un corps qui présente les réactions de la chlorisatine, le rendement est de 0,5 pour 1 kilogramme de peptone.

— Sur la reproduction et le développement du Peripatopsis Blainvillei, par M. E. L. Bouvier.

— De la stolonisation chez les hydroïdes. Note de M. Armand Billard.

— Les pièces libéroligneuses élémentaires du stipe et de la fronde des filicinées actuelles : 1° Le faisceau bipolaire et le divergeant. Note de MM. C. Eg. Bertrand et F. Cornaille.

— Sur la localisation et la dissémination de l'antimoine dans l'organisme. Note de M. Pouchet.

Il résulte de cette note : 1° que l'action toxique de l'antimoine ainsi que sa localisation, ne commencent à se montrer qu'à dose élevée relativement aux doses correspondantes d'arsenic ; 2° que la localisation de l'antimoine et de l'arsenic sont très différentes. L'antimoine se localise surtout dans le tube digestif. On ne le retrouve ni dans le cerveau, ni dans la moelle, ni dans le foie, organes dans lesquels l'arsenic se localise, toutefois les os, la peau et les poils le retiennent comme l'arsenic ; 3° que dans les mélanges d'arsenic et d'antimoine, ce dernier, loin de diminuer le pouvoir toxique de l'arsenic paraît, au contraire, le soutenir et même l'accroître.

— M. C. G. Huc adresse des Recherches théoriques sur l'existence, l'origine et l'utilisation de l'énergie, et les variations de son action mécanique.

— M. Védie adresse un complément à sa note précédente : « sur un corollaire de la théorie du maxima et minima magnétiques et calorifiques dus aux rayons solaires.

Séance du 7 octobre. — M. le ministre de la guerre invite l'Académie à lui désigner deux de ses membres, choisis en dehors du personnel enseignant de l'école Polytechnique pour faire partie du Conseil de perfectionnement de cette école, conformément à l'article 38 du décret du 13 mars 1894 modifié par le décret du 22 avril 1901.

M. le secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance deux nouveaux fascicules des « Résultats des campagnes scientifiques accomplies sur son yacht, par Albert 1er prince souverain de Monaco », fascicule XIX : « Etude de fonds marins provenant du voisinage des Açores, et de la portion orientale de l'Atlantique du nord », par M. J. Thoulet ; fascicule XX. « Alcyonaires provenant des campagnes de l'Hirondelle » par M. Studer.

M. G. Darboux fait hommage à l'Académie d'un article paru dans le *Journal des savants* (août 1901), sur le catalogue international de littérature scientifique.

M. Ad. Carnot fait hommage à l'Académie d'un fascicule « Sur la constitution chimique des fontes et des aciers », (association internationale pour l'essai des matériaux ; congrès de Buda-Pesth, 1901.)

— Sur l'extension d'une formule d'Euler et sur le calcul des moments d'inertie principaux d'un système de points matériels. Note de M. K. Bohlin.

— Propriétés générales des couples d'éléments cinématiques. Note de M. G. Kœnigs.

Action de l'uréthane sur l'acide pyrurique. Note de M. L. J. Simon.

— L'uréthane se combine directement à l'acide pyruvique sans l'intervention d'aucun agent de condensation. On peut soit fondre ensemble les deux produits ou les dissoudre et laisser la réaction s'accomplir dans le vide. Le rendement est presque théorique. La diuréthane pyruvique est un corps solide blanc et cristallisé, il fond à 138-139° C. Il est très soluble dans l'alcool à froid et à chaud, soluble à chaud dans l'acétone et le chloroforme ; il se dissout aussi dans l'acide acétique. C'est un acide énergique. Son éther éthylique fond à 109°C. L'acide diuréthane pyruvique bouilli avec de l'eau se dédouble en uréthane et acide pyruvique.

— Sur la dialdéhyde malonique bromée. Note de M. R. Lespieau.

L'action non ménagée du brome sur divers composés en C^3 donne un dérivé répondant à la formule $C^3H^3BrO^2$ rougissant le tournesol et décomposant les carbonates. L'étude de ce corps qui n'avait pu être complète en raison du peu de produit obtenu a du être reprise. Or, elle a conduit à ce résultat que le dérivé en question n'est pas un acide bromé mais la dialdéhyde malonique bromée. Pour préparer ce corps il a suffi de projeter dans du brore (3 mol.) exposé au soleil au mois de juillet 1 mol. du composé $CHBr = CBr = CH^2OCH^3$. La réaction est très violente et le soir il se dépose des cristaux qui ne sont autre chose que la dialdéhyde bromée. Cet aldéhyde donne un dérivé potassé sous l'influence du carbonate potassique, elle forme avec la phénylhydrazine, un dérivé fusible à 81° identique au 1 phényl-4-bromopyrazol de Balbiano.

Dans la préparation de cet aldéhyde on peut remplacer l'éther dibromé $CHBr.-CHBr-CH^2OCH^3$ par l'alcool $CHBr = CH. CH^2OH$ ou son éther méthylique.

— Sur les propriétés réductrices de certains éhers nitriques. Note de MM. Léo Vignon et F. Gérin.

Il résulte de cette note qu'au delà d'une certaine atomicité (érythrite) les dérivés nitrés des alcools paraissent posséder par un rapport à la liqueur cupro-potassique, un pouvoir réducteur caractéristique et spécial.

— Recherches expérimentales sur l'excitation de la moelle épinière. Note de M. Vitzon.

Conclusions. La substance grise de la moelle est excitable comme celle de l'écorce cérébrale avec les excitants artificiels, électriques et mécaniques. C'est ce que nous ne savons pas jusqu'à présent.

— Influence de la spermotoxine sur la reproduction. Note de M[lle] de Leslie.

— Les pièces liberoligneuses élémentaires du stipe et de la fronde des Filicinées actuelles : II modifications du divergeant ouvert. Le divergeant fermé. La pièce apolaire. La masse libéro-ligneuse indéterminée. Note de MM. Bertrand et Cornaille.

— Fleurs doubles et parasitisme. Note de M. Marin Molliard.

— Contribution expérimentale à l'étude des signes physiques de l'intelligence. Note de M. Vaschide et M[lle] Pelletier.

Nous voilà revenus au temps de la phrénologie de Gall et Spurzheim puisque l'intelligence serait en rapport avec une conformation physique du crâne dépendant du diamètre auriculobregmatique. Mais alors comment expliquer la haute intelligence de Bichat qui avait une hémisphère atrophiée ? On pourrait faire bien d'autres objections à la conclusion de cette note.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Procès-verbaux des séances du comité de chimie

Séance du 11 *septembre* 1901.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté après correction des erreurs suivantes : page 121, ligne 24, lire : M. Mura, chimiste, à Troyes ; page 123, lignes 12 et 13, lire : Voici la traduction du pli cacheté de MM. Geigy, par M. Freyss ; même page, lignes 17 et 18, supprimer : de ces corps, et lire : les analyses et les propriétés permettaient.....

Succédané de la gomme Sénégal. — La Société a demandé à M. Stelzer un échantillon du produit qu'il propose. L'examen de cette gomme est confié à M. Oscar Scheurer.

Réserves aux sulfite et bisulfite de soude sous rouge de paranitraniline. — M. Henri Grosheintz donne lecture de son rapport sur le pli de M. Tigerstedt. Ce document étant antérieur à la publication de M. Paul Richard, la priorité du procédé doit lui être attribuée. — Le comité se rallie aux conclusions du rapport dont l'impression est votée.

Indigo vapeur, fixation par vaporisage au moyen de soude et de british gum. — M. Grosheintz demande l'impression d'un extrait du pli de M. Paul Wilhelm, suivi de son rapport. Le procédé de M. Wilhelm, s'il est effectivement rendu pratique comme l'affirme son auteur, est intéressant à deux points de vue : la résolution d'une question délicate de vaporisage et le parti que tire l'auteur des propriétés réductrices de la dextrine pour désoxyder l'indigo.

Les dextrines du commerce renferment toujours du glucose. M. Grosheintz a constaté que la dextrine purifiée réduit l'indigo. Ce n'est donc pas au glucose seul, impureté de la dextrine commerciale, que l'on emprunte ses propriétés réductrices : la dextrine elle-même entre en jeu dans la réaction. — Le comité vote l'impression de la note de M. Grosheintz.

NÉCROLOGIE

Mort de M. R. Kœnig.

Nous avons le regret d'annoncer à nos lecteurs la mort du savant physicien et constructeur R. Kœnig, décédé à Paris, le 2 octobre dernier, à l'âge de 69 ans, après une longue maladie.

Il était né, en 1832, à Kœnigsberg, où son père était professeur de physique et de mathématiques. Avant d'avoir terminé ses études, il quitta le gymnase, vers 1851, pour aller à Paris faire son apprentissage de luthier chez le célèbre Vuillaume ; mais au bout de quelques années, renonçant à fabriquer des violons, il résolut de s'établir comme constructeur d'instruments d'acoustique, en prenant la succession vacante de Marloye. N'ayant pas de fortune, ses commencements furent difficiles ; mais peu à peu, grâce à une énergie aussi intelligente que tenace, il réussit à se faire une place notable parmi les constructeurs de Paris.

C'est ce que prouvent ses catalogues illustrés, publiés successivement en 1865, 1882 et 1889, où l'on voit apparaître graduellement une foule d'appareils ingénieux, très variés, quelques-uns de grande dimension, qui ont beaucoup contribué au progrès de la science de l'acoustique. C'est là, en effet, que l'on rencontre, à peine créés, les diapasons à miroirs de Lissajous, à côté du caléidophone de Wheatstone, le tonomètre de Scheibler, le téléphone de Reis, le phonautographe de Scott, les divers types de Sirènes, les résonateurs d'Helmholtz, enfin les capsules manométriques ou flammes de Kœnig, invention qui lui valut le diplôme (honoraire) de docteur en philosophie de l'Université de Kœnigsberg. R. Kœnig a remporté des médailles d'or aux Expositions universelles de Londres (1862), Paris (1867) et Philadelphie (1876) — les seules auxquelles il ait participé. En 1865, la Société d'encouragement lui avait décerné sa médaille d'or.

Kœnig, d'ailleurs, n'était pas seulement un constructeur sagace et consciencieux, très serviable, et toujours prêt à aider de ses lumières les savants qui s'adressaient à lui ; il a aussi enrichi la science par ses travaux personnels, publiés dans des notes communiquées à l'Académie des sciences et dans un grand nombre de mémoires insérés aux *Annales de Poggendorf*, dont le *Moniteur scientifique* a plus d'une fois entretenu ses lecteurs. On les trouve aujourd'hui dans tous les traités de physique.

En 1882, il a édité lui-même, à ses frais, un beau volume in-8°, rempli de gravures, et intitulé : *Quelques expériences d'acoustique*, qui résume ces travaux ; on y trouve, surtout, le texte original ou la traduction française des notes et mémoires publiés par lui jusqu'à cette époque. En voici les titres :

1. — Sur l'application de la méthode graphique à l'acoustique (1882).
2. — Appareil pour la mesure de la vitesse du son à petite distance (1862).
3. — Expériences relatives à l'explication des figures de Chladni, donnée par Wheatstone (1864).
4. — Nouveau stéthoscope (1864).
5. — Expériences pour constater l'influence du mouvement de la source du son sur sa hauteur (1865).
6. — Sur les notes fixes caractéristiques des diverses voyelles (1870).
7. — Les flammes manométriques (1872).
8. — Diapason à son variable (1876).
9. — Sur les phénomènes produits par le concours de deux sons (1876).
10. — Sur l'origine des battements et des sons de battements d'intervalles harmoniques (1881).
11. — Description d'un appareil à sons de battements continus pour expériences de cours (1881).
12. — Recherches sur la différence de phase qui existe entre les vibrations de deux téléphones associés (1879).
13. — Recherches sur les vibrations d'un diapason normal (1880).
14. — Vibrations d'harmoniques, excitées par les vibrations d'un son fondamental (1880).
15. — Méthode pour observer les vibrations de l'air dans les tuyaux d'orgue (1881).
16. — Remarques sur le timbre (1881).

Depuis l'apparition de ce volume, Kœnig a encore publié divers mémoires :

17. — *Journal de physique*, 2e série 1882, décembre, p. 515. — Remarque sur le timbre (extrait de son volume).
18. — *Wiedemann's Annalen*, 1890, t. XXXIX, p. 395-402. — Battements et sons résultant de deux mouvements vibratoires produits simultanément dans le même corps.
19. — *Wiedemann's Annalen*, 1890, t. XXXIX, p. 402-411. — Timbres produits par des ondes irrégulières.
20. — *Wiedemann's Annalen*, t. LVII, n° 3, 1896. — Sur la question de l'influence de la différence de phase sur le timbre, p. 555.
21. — *Wiedemann's Annalen*, t. LXIX, 1899, n° 11, p. 626-660 ; n° 12, p. 731-738. — Sur les sons très aigus perceptibles ou non, compris depuis c^8 (ut_7 = 8 992 vibrations simples) jusqu'au-delà de f (fa_{11} = 180 000 vibrations simples). Remarques sur leurs sons de battement et sur les figures qu'ils produisent dans les tubes à poussière de Kundt).

ERRATUM

« Par erreur, j'ai attribué dans mon article précédent sur « théories de teinture », *Moniteur scienti-* « *fique*, octobre 1901, page 626, § 4, à M. Witt des arguments et des expériences en faveur de sa « théorie qui, en réalité, sont propres à M. Sisley. — Voir son travail R. G. U. C., avril 1900, p. 113. »

E. Schell.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-CINQUIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVe — IIe PARTIE

Livraison 720 **DÉCEMBRE** **Année 1901**

L'INDUSTRIE ÉLECTRO-CHIMIQUE

Par **M. Joseph Wilson Swan** (1).

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, vol. XX, p. 663.)

Le XIXe siècle sera à jamais mémorable pour les découvertes scientifiques qu'il a produites et les progrès énormes qu'il a réalisés, tant au point de vue des applications industrielles en général, qu'au point de vue de la chimie et de l'électricité en particulier.

Aussi, me semble-t-il que le moment est propice pour passer brièvement en revue les principaux événements du siècle qui vient de s'écouler, en tant qu'ils sont en relation avec l'origine et les développements de l'électro-chimie, et pour examiner la situation actuelle et l'avenir de cette science.

La naissance du XIXe siècle a été marquée par des merveilles et des miracles. Tout l'horizon de la physico-chimie a été embrasé par le feu de la grande découverte de Volta et les conséquences qui en résultèrent, et c'est dans l'éclat de cette nouvelle lumière que commence l'histoire de l'électro-chimie.

Dès le début, on avait mis en avant l'idée de la corrélation entre l'électricité et l'énergie qui détermine les phénomènes chimiques, et les grands esprits, tel Davy, avaient pressenti l'application de l'énergie électrique à l'industrie chimique. « Il n'est pas improbable, avait dit Davy en 1806, que la décomposition électrolytique de sels neutres soit susceptible de recevoir, dans divers cas, des applications économiques. »

Mais la lumière de cette brillante aurore ne passe que lentement à l'état de pleine clarté, et bien des efforts avaient dû être faits, avant que l'industrie électro-chimique ne fût possible.

Dans la première période décennale, le merveilleux pouvoir analytique de l'électricité a été pleinement reconnu, et on admettait généralement que l'électricité était une force à même de provoquer les combinaisons chimiques. Les trois périodes décennales suivantes ne sont caractérisées par aucune découverte sensationnelle, mais elles ont vu naître bien des travaux, jetant non seulement un jour nouveau sur les faits déjà connus, et leur permettant de prendre un essor considérable, mais enrichissant aussi la science de faits nouveaux. Avant tout, se place ici l'œuvre de Faraday. Le travail fait jusqu'à cette époque n'a été que préparatoire et purement scientifique ; il a été inspiré par la pure et noble émulation de l'homme de science, qui cherche la vérité et des connaissances nouvelles, pour sa propre satisfaction. Mais à l'approche de la cinquième période décennale, les yeux d'hommes pratiques s'ouvrent aux avantages que présente l'électricité. Nous savons tous que la première conséquence de cette reconnaissance a été l'origine de ce petit coin de l'industrie électro-chimique auquel Smee avait donné le nom très juste d'électro-métallurgie. Mais ce nom, appliqué seulement à l'art, beau mais humble, de l'électrotypie et de la galvanoplastie, avait semblé quelque peu prétentieux, pendant que Smee avait prédit, avec une rare perspicacité, le développement prochain de cette industrie, si humble à l'origine. Et ce qu'il avait prévu, ce n'était qu'une parcelle du vaste territoire qui a été conquis depuis. Faraday, qui avait découvert récemment et établi avec une grande exactitude les lois qui régissent les actions électro-chimiques, avait encore augmenté notre patrimoine par la découverte de l'électro-magnétisme. Par cette découverte, il nous avait fourni des moyens économiques de produire l'électricité au moyen de la transformation magnéto-électrique de la force motrice. Ce principe fondamental a rendu possibles les admirables applications de l'électricité que nous voyons aujourd'hui. C'est certes une coïncidence curieuse que la découverte de la production d'électricité par voie magnéto-dynamique avait eu lieu au moment même où plusieurs autres découvertes et inventions venaient d'être faites, découvertes qui, à l'heure actuelle, exigent l'électricité à bon marché. Une de ces inventions est la télégraphie avec, comme conséquence, la nécessité d'avoir de grandes quantités de cuivre très pur. Comme je l'ai déjà dit, c'est grâce à l'électrotypie et à la galvanoplastie qu'avaient été faites les premières applications industrielles de l'électricité, et, d'autre part, la nécessité d'avoir du cuivre pur, pour les besoins de la télégraphie sous-marine, avait donné naissance aux premiers grands générateurs mécaniques perfectionnés, tels que ceux de Wilde. A mesure que les applications de l'électricité

(1) Discours prononcé à l'assemblée générale de la Society of Chemical Industry, assemblée tenue à Glascow le 24-25 Juillet 1901.

deviennent plus nombreuses et plus fréquentes, l'ingénieur électricien trouve sa véritable vocation et peu à peu la dynamo moderne se dégage.

Mais un grand nombre d'événements importants ont déjà eu lieu dans le développement de l'industrie électro-chimique, avant que ce processus évolutionnaire n'eût été complètement accompli. En se reportant treize ans en arrière, on constate que l'année 1888 [1] peut être considérée comme un point de départ très intéressant. Il est certain que des industries électro-chimiques existaient avant cette époque, elles étaient même bien prospères — le raffinage électrolytique du cuivre notamment — mais ce n'est que depuis cette époque qu'elles ont augmenté en nombre et en variété, et cela à un degré tel que nous devons nous incliner respectueusement devant tous ceux qui ont contribué aux progrès réalisés par la chimie industrielle.

L'industrie électro-chimique est basée sur la production d'effets chimiques par une voie nouvelle ; parfois les effets eux-mêmes sont neufs, impossibles à produire d'une autre manière et, dans d'autres cas, les résultats obtenus sont plutôt des perfectionnements d'anciennes méthodes chimiques, soit au point de vue économique, soit au point de vue de la supériorité du produit final, soit au point de vue de ces deux facteurs à la fois.

L'électrotypie et la galvanoplastie appartiennent à la première classe ; les résultats sont uniques et constituent un complément précieux aux ressources de l'industrie et des arts. Le raffinage électrolytique du cuivre est un perfectionnement de l'ancienne méthode, si grand, au point de vue économique et au point de vue de la qualité du produit obtenu, qu'il a presque complètement supplanté cette ancienne méthode et augmenté la valeur du cuivre du commerce, comme conducteur électrique.

Dans un autre ordre d'idée, la fabrication du carbure de calcium, du carborundum et du graphite artificiel, tous produits nouveaux, a atteint un grand développement. La fabrication de ces produits est basée sur les effets de la haute température que nous ne pouvons produire économiquement qu'au moyen du four électrique.

L'industrie de l'aluminium et du sodium n'a pu atteindre son grand développement actuel que grâce à l'économie avec laquelle on peut produire ces métaux.

Je vais passer en revue les faits les plus saillants des différentes classes de l'industrie électro-chimique, et je me propose d'aborder d'abord le groupe des industries électrolytiques, et je décrirai ensuite, le groupe plus récent, dans lequel ce n'est pas l'action électrolytique, mais la température excessivement élevée, obtenue dans le four électrique, qui est l'agent actif. A côté de ces deux groupes principaux, il y a encore un groupe intermédiaire, sur lequel je dois également m'arrêter un instant. Je dois faire remarquer cependant que je ne m'occuperai que des progrès réalisés par l'industrie électro-chimique dans l'ancien monde.

J'ai essayé — mais avec un succès partiel, je le crains — d'obtenir des données authentiques sur l'état actuel des industries électro-chimiques et électro-métallurgiques. Je me suis mis en rapport avec toutes les sociétés européennes que je savais employer le courant électrique à la fabrication de produits chimiques et métallurgiques, et il me suffira de dire que ces sociétés sont, à l'heure actuelle, au nombre de plus de 150, pour montrer le grand essor qu'ont déjà pris ces industries nouvelles.

Raffinage du cuivre

C'est le représentant le plus ancien de la nouvelle industrie, et la place qu'il occupe est si grande et si importante, que je n'hésite pas à réserver la place d'honneur dans ma revue, au raffinage électrolytique du cuivre.

La production totale de cuivre brut avait atteint, en 1900, la somme de 486 084 tonnes, chiffre dans lequel les Etats-Unis sont représentés par 268 787 tonnes. En ce qui concerne le cuivre raffiné par des procédés électrolytiques, on estime que les raffineries américaines ont produit 172 000 tonnes, tandis que 37 000 tonnes ont été raffinées dans les 27 établissements européens. Mon enquête personnelle semble indiquer que ce dernier chiffre est trop élevé et que la production européenne de cuivre électrolytique est, à l'heure actuelle, inférieure à 37 000 tonnes par an.

L'Amérique est de beaucoup le plus grand producteur de cuivre, et ce pays ne produit pas seulement le cuivre brut, mais il le soumet aussi au raffinage. Fréquemment le raffinage est opéré dans le voisinage immédiat des usines, car le raffinage électrolytique du cuivre est une des opérations les plus rémunératrices, sans qu'on doive faire entrer en ligne de compte l'avantage de la force motrice à prix très bas. Il n'appartient pas à ce groupe d'industries qui, comme la fabrication du carbure de calcium, par exemple, ne peut exister qu'à la condition que le prix de la force motrice soit aussi bas que possible.

On dit qu'une force très réduite peut débiter une très grande quantité de cuivre. Cela n'est pas tout à fait exact, mais il est vrai que dans le raffinage du cuivre, le prix de la force ne constitue pas un élément vital ; avec des dispositions appropriées et l'emploi de grands réservoirs pour une production donnée, le prix de la force, même si c'est le charbon qui est employé pour la produire, n'est pas le principal facteur dans le prix total du procédé. Dès lors, le raffinage électrolytique du cuivre peut être exploité avec succès, même dans un pays comme l'Angleterre, où les chutes d'eau ne sont pas précisément abondantes.

Le raffinage du cuivre est un exemple frappant des avantages que présente l'électricité appliquée à une grande industrie métallurgique. Tout plaide ici en sa faveur. Le procédé électrolytique est plus économique, non seulement parce qu'il nécessite peu de force et peu de travail et parce que les métaux précieux qui accompagnent le cuivre sont plus parfaitement récupérés, mais aussi parce que le produit obtenu est plus pur que celui qui provient de l'ancien procédé de raffinage. De plus, comme le cuivre

(1) C'est ce que le *Moniteur Scientifique* disait dans son numéro de juin 1895, p. 409 : « Dès 1888, M. L. Willson a commencé une série d'expériences sur la réduction de certains oxydes métalliques par le charbon, au four électrique. » (N. D. L. R.)

est employé comme conducteur électrique, sa valeur marchande augmente en raison directe de sa pureté.

Dans une brochure récemment parue et intitulée « A Century of Copper », Brown et Turnbull ont réuni des données statistiques sur le développement de l'industrie du cuivre ; ils rapportent qu'à l'heure actuelle, 300 000 tonnes, soit plus de 60 % de la quantité totale sont utilisées dans l'industrie électrique. Or, il convient de rappeler que cette consommation ne date que d'une quinzaine d'années, et que depuis elle a rapidement augmenté.

Avant que le raffinage électrolytique du cuivre ne fût devenu général, notamment au premier temps de la télégraphie sous-marine, la conductibilité du cuivre du commerce laissait fortement à désirer. Mais, à l'heure actuelle, le cuivre pour conducteurs a, le plus souvent, la conductibilité normale du cuivre pur avec, en sus, une économie d'au moins 10 % de la quantité employée. A côté de cette économie, il y a récupération plus complète des métaux étrangers, ordinairement associés au cuivre brut. On peut dire, sans exagération, que l'économie totale dépasse la somme de un million et demi de livres (37 500 000 francs).

D'ordinaire, on fond les cathodes brutes, provenant du réservoir de précipitation, dans le but de façonner le métal sous forme de lingots, avant son entrée dans les fonderies ou les laminoirs. Ce traitement est accompagné d'une perte sensible de conductibilité Pour empêcher cette perte, on avait essayé, et cela avec plein succès, de déposer le métal sous une forme qui rendît superflu la fusion supplémentaire. Tous ceux d'entre nous qui ont eu l'occasion de visiter l'Exposition de Paris, l'année dernière, ont problablement vu un certain nombre de résultats obtenus, sous forme de grands et beaux tubes polis et de plaques, exposés par les compagnies française et allemande d'Elmore. Le principal obstacle qui s'oppose à la production directe de dépôts électrolytiques immédiatement utilisables est dû à la tendance qu'a le cuivre, déposé dans une solution à composition ordinaire, d'acquérir une structure cristalline et de manquer de solidité. Elmore a obvié à cette difficulté en opérant le dépôt sur un cylindre tournant, contre lequel presse un brunissoir en agate. Le brunissoir lui communique un lent mouvement latéral de va et vient qui, combiné au mouvement rotatoire, fait que la surface entière du cylindre est constamment en mouvement pendant que le dépôt se forme. Il y avait également, à l'Exposition de Paris, de beaux tubes exposés par Cowper-Coles qui emploie, pour les produire, non pas un frottoir mécanique, comme dans le procédé d'Elmore, mais simplement une rotation rapide du cylindre dans la solution cuprique, et il obtient, de cette manière, des conditions favorables, tant au point de vue chimique, qu'au point de vue mécanique. Une troisième méthode pour obtenir des feuilles et des tubes de cuivre poli, par dépôt électrolytique, est la méthode connue sous le nom de procédé de Dumoulin. Dans ce procédé, des bandes de peau, spécialement apprêtées, fournissent le frottement nécessaire pour obtenir des dépôts denses et homogènes. Des essais que j'avais faits, il y a quelques années, m'avaient permis de constater qu'il est possible, en variant la composition de la solution à électrolyser, de supprimer presque complètement la tendance qu'a le dépôt d'acquérir une structure cristalline et d'obtenir un dépôt comparable au cuivre d'œuvre, au point de vue du poli, de la dureté et de l'élasticité.

La nature du dépôt éprouve un changement remarquable, par l'addition d'une minime proportion de gélatine en solution dans l'acide nitrique dilué à une solution de sulfate de cuivre (composée d'une solution saturée aux deux tiers et additionnée de 5 % d'acide sulfurique). Si on ajoute une partie de gélatine à 30 000 000 parties de cuivre, le dépôt ne sera pas cassant et cristallin, mais, dans des conditions de température et de densité de courant convenables, poli, brillant et élastique ; cependant un excès de gélatine rend le dépôt excessivement dur et cassant.

La lenteur avec laquelle le cuivre électrolytique se dépose ordinairement est une entrave sérieuse à l'utilité d'un des plus beaux procédés. Il est en effet nécessaire d'opérer lentement, lors qu'il s'agit d'obtenir du cuivre pur possédant la plus forte conductibilité possible. Mais quand il y a lieu d'opérer très vite et qu'une extrême pureté n'est pas nécessaire, la rapidité peut être augmentée. Même, lorsqu'il devient nécessaire ou avantageux d'opérer avec une rapidité dix fois plus grande, nous possédons les moyens de l'obtenir ; mais, dans ce cas, il faut employer un voltage plus grand, une force supplémentaire en d'autres termes, et il s'en suit que le prix est plus élevé. On peut cependant réduire la dépense, en ayant recours à une solution fortement métallisée, à résistance spécifique faible, tel que le nitrate, et employer des moyens pour provoquer la diffusion rapide de l'électrolyte à la surface de la cathode. Grâce à ces moyens simples, j'ai produit une électrotypie irréprochable en une seule minute.

Raffinage de lingots

Le principe de la séparation et de la purification de métaux par voie électrolytique, principe qui a été utilisé sur une si grande échelle et avec tant de succès au raffinage du cuivre, a été également appliqué avec avantage à la séparation de l'or et de l'argent, au raffinage de barres et de lingots.

Les lingots d'argent sont raffinés à Francfort par le procédé de Rössler ou celui de Gutzkow, à Pforzheim par le procédé de Dietzel, et à Hambourg par le procédé de Mœbius. L'électrolyte est constitué par le nitrate d'argent ou le sel correspondant de cuivre, et l'or est régénéré des boues par les méthodes chimiques.

A Hambourg, les lingots d'or sont raffinés par le procédé de Wohlwill, procédé qui repose sur l'emploi d'une solution acide de chlorure d'or.

L'argent et le platine passent dans la boue anodique, d'où ils sont régénérés par des méthodes chimiques. La valeur de ces « impuretés » régénérées est à même de couvrir entièrement les frais du traitement et, dans quelques cas, elle les dépasse même.

Le raffinage de lingots par voie électrolytique est largement représenté aux Etats-Unis, et la raffinerie de Guggenheim à Pesth-Amboy a dernièrement mis en activité un matériel permettant de raffiner 100,000 onces d'argent par jour.

Galvanoplastie, zincage, nickelage

Un fait intéressant et en relation intime avec l'origine de la galvanoplastie, la plus ancienne parmi les industries électro-chimiques était la nécessité de posséder des moyens mécaniques pour produire le courant électrique, et c'est ici qu'il a été industriellement employé, pour la première fois. La machine magnéto-électrique a été brevetée, en 1842, par Woolrich, et la première machine construite a été employée par Prince de Birmingham, pour la galvanoplastie. A l'Exposition de Kelvingrove, on pouvait voir deux machines de ce genre, dignes d'attirer l'attention. L'une, celle de Walker et Hall, était l'ancienne machine magnéto-électrique dont je viens de parler; l'autre, celle d'Elkington, qui avait obtenu, il y a 60 ans, un brevet pour la galvanoplastie et la dorure, au moyen de solutions d'or et d'argent dans le cyanure de potassium. Pendant que les autres branches de l'industrie électro-chimique ont réalisé de grands progrès dans ces dernières années, la galvanoplastie n'a subi que peu ou point de modifications.

Les solutions actuellement en usage sont identiques à celles qui ont été brevetés par Elkington.

Le principe de la galvanoplastie a été considérablement étendu et on l'a employé pour donner à un métal inférieur une couche protectrice d'un métal plus dur et moins oxydable. Les exemples les plus remarquables sous ce rapport sont la couche galvanique de zinc sur fer, une mince pellicule protectrice de fer sur cuivre, connue dans l'industrie sous le nom d' « acierage », et le placage du fer et d'autres métaux avec du nickel. Le fer dit galvanisé est, comme nous le savons tous, une appellation erronée ; le revêtement, qui n'a rien de galvanique, est obtenu en plongeant le fer dans un bain de zinc fondu. Mais il existe un véritable procédé de zincage galvanique, procédé qui n'a que des applications restreintes et qui est employé à revêtir les bouilleurs ; l'avantage qu'il présente sur la méthode au bain, consiste en ce que les propriétés physiques du fer sont moins altérées. Le dépôt de fer sur cuivre est principalement employé pour empêcher l'usure des plaques de cuivre gravées. La dureté d'acier de la mince couche, constituée par du fer presque pur, est tout à fait remarquable. Le placage au nickel de petits objets a actuellement atteint les proportions d'une industrie considérable, principalement due aux besoins du commerce de bicyclettes et à la demande d'accessoirs nickelés. Des enduits électrolytiques de cobalt, de platine et de palladium ont été déposés avec plein succès sur d'autres métaux, mais pour le moment, leur emploi est fort limité. Un des exemples les plus remarquables de ces applications est l'emploi fait par Cowper-Coles du dépôt de platine sur les miroirs concaves, dans le but d'augmenter et de protéger la surface réfléchissante.

Aluminium, sodium, magnésium

J'entre maintenant dans un champs plus vaste ; celui de l'extraction des métaux de leurs minerais, un champ qui n'a pu être travaillé avec succès qu'après le développement complet de la dynamo, parce qu'ici, la nécessité d'avoir la force à bon marché est une question vitale.

Pour le moment, tout l'intérêt se concentre principalement sur l'aluminium et le sodium.

Pendant longtemps, ces deux métaux ont été préparés en quantités considérables, par voie purement chimique. C'est la méthode de Deville qui a été employée pour l'aluminium, le sodium a été préparé par la méthode de Castner, mais les résultats commerciaux ont été tels que l'aluminium n'avait jamais atteint un prix inférieur à 16 shellings par livre (environ 42 francs par kilogramme). Hall, en Amérique, et Héroult en France, avaient, chacun travaillant indépendamment de l'autre, fait une véritable révolution dans l'industrie de l'aluminium.

Le procédé de Hall a été décrit en détail par le professeur Chandler dans son discours de l'année dernière. Le procédé d'Héroult est analogue. Il y a peut-être une légère différence dans le bain électrolytique et la forme de l'appareil mais, en dernière analyse, les deux procédés sont identiques. Voilà onze ans que ces procédés sont employés avec plein succès, et ils ont eu pour résultat l'abandon total des procédés chimiques et une baisse considérale du prix de l'aluminium. La valeur de ce métal oscille actuellement entre 1 schelling et 1 schelling 6 deniers la livre (fr. 2,75 à 4,00 par kilogramme). Cette énorme baisse a eu pour conséquence la création d'une grande industrie métallurgique. La production de l'année dernière est évaluée à 6 000 tonnes environ ; elle se répartit entre l'Europe et l'Amérique dans la proportion de deux à un.

Avant d'abandonner le domaine de l'aluminium, je vais rappeler brièvement les principaux emplois de ce métal. Nous avons tout d'abord l'emploi de l'aluminium dans la fabrication du fer et de l'acier. L'addition de petites quantité d'aluminium ou d'un alliage d'aluminium, un moment avant la fonte, est destinée à éliminer l'oxygène que le métal fondu pourrait contenir et, par conséquent à augmenter la fluidité du métal à fondre. D'autre part, la chaleur de combinaison est suffisamment élevée pour augmenter sensiblement la température du métal fondu. Je ne suis pas à même de donner des chiffres au point de vue des quantités d'aluminium employées à cet usage, mais il n'est pas douteux que c'est là un des emplois les plus importants de ce métal à l'heure actuelle. Il est probable que, comme importance, son emploi comme conducteur, en lieu et place du cuivre, vient immédiatement après. Cette application de l'aluminium est limitée, jusqu'à présent, à l Amérique, et nos amis de l'autre côté de l'Océan Atlantique doivent avoir une grande confiance dans la durée du nouveau métal, attendu qu'ils construisent en aluminium, plusieurs centaines de lieues de lignes pour transmissions aérienne. Mais le temps seul pourra prouver si l'aluminium résiste à l'action corrosive de l'air atmosphérique, d'une manière aussi énergique que le cuivre. Des essais analogues ont été faits de ce côté-ci de l'Océan, mais jusqu'à présent les résultats obtenus ne sont pas probants.

Quoi qu'il en soit, la rivalité, même limitée, entre l'aluminium et le cuivre, aura peut-être une influence salutaire sur le prix de ce dernier.

Le temps ne me permet pas de passer en revue toutes les diverses autres applications de l'aluminium, mais il me suffira de rappeler qu'on consomme, à l'heure actuelle, plus de 20 tonnes de ce métal par

jour, métal qui était classé parmi les métaux les plus chers, avant de devenir un produit de procédés électro-chimiques. On m'a dit qu'une grande proportion de cette énorme quantité est utilisée à la confection de petits objets, tels que marmites, coupes, carafons, instruments scientifiques et d'innombrables bibelots de toute sorte. Le bronze et le laiton d'aluminium et les alliages similaires absorbent également une proportion considérable du métal en question.

Grâce à l'aluminium à bon marché et au procédé Goldschmidt, l'ingénieur possède des moyens de produire des températures extrêmement élevées, permettant de souder le fer. Le chimiste et le métallurgiste sont déjà en train d'utiliser ces mêmes moyens à la réduction d'oxydes métalliques, peu fusibles et la préparation d'alliages. Le chrome et le ferro-chrome sont les représentants les plus utiles de cette classe de corps. Je suis certain que bientôt de nouveaux emplois plus importants encore seront trouvés pour l'aluminium.

L'extraction électrolytique du sodium est si intimement reliée à celle de l'aluminium, que les observations que j'ai l'intention de faire peuvent trouver place ici, sans inconvénient aucun.

L'industrie du sodium est un nouvel exemple du remplacement d'un procédé purement chimique par un procédé électrolytique. Comme dans le cas de l'aluminium, ce fait est uniquement dû au prix moins élevé du procédé électrolytique.

Le principe du procédé de Castner est exactement semblable à celui de Davy ; ces deux procédés sont des procédés électrolytiques et dans tous les deux, l'électrolyte est constitué par l'hydrate de sodium fondu.

L'appareil breveté est fort simple et consiste en un récipient en fer, chauffé par la partie inférieure et contenant l'hydrate de sodium fondu. La cathode passe dans ce récipient à travers une ouverture placée à la base, et elle est entourée par l'anode. On emploie un courant fort, ce qui permet de maintenir l'électrolyte en fusion. Le sodium est mis en liberté sous forme de métal liquide, il monte à la surface de la soude fondue, et par des moyens appropriés, on l'enlève rapidement, pour empêcher sa combustion au contact de l'air. Par ce procédé, on fabrique actuellement des centaines de tonnes de sodium, dont une grande partie est employée dans la fabrication des cyanures ; la fabrication du peroxyde de sodium en consomme également une proportion considérable.

Le procédé de Castner est suivi à Runcorn, à Rheinfelden et au Niagara.

D'autres procédés, également électrolytiques, sont suivis à Bellegarde, à Bitterfeld, à Höchst et à Neuhausen. Il est à remarquer qu'en Angleterre le courant électrique est généralement produit par la vapeur. Dans cette fabrication, l'avantage réside dans la pureté exceptionnelle du sodium produit par le procédé Castner-Kellner.

La fabrication du sodium m'amène tout naturellement à parler du magnésium. Ici aussi la méthode électrolytique a supplanté l'ancienne méthode chimique. Le procédé employé est analogue à celui utilisé à l'extraction du sodium. L'industrie du magnésium n'est pas bien grande, vu qu'on n'a pas encore trouvé à utiliser ce métal sur une grande échelle, et la seule fabrique qui m'est connue est celle de Hemelingen, en Allemagne. Tout dernièrement, l'attention a été attiré sur le magnalium, un alliage d'aluminium et de magnésium, car il paraît que cet alliage possède de précieuses qualités qui lui assureront un brillant avenir.

Procédés d'extraction du zinc, du cuivre et du nickel

Avant que je passe à un autre ordre d'idées, je crois devoir dire un mot sur les nombreuses tentatives faites en vue d'appliquer l'électrolyse à l'extraction des métaux de leurs minerais et, sous ce rapport, je ferai particulièrement mention de l'extraction électrolytique du zinc. Les minerais de zinc ont été soumis à d'innombrables essais, mais, au point de vue commercial, aucun de ces essais n'a été couronné de succès. On m'a dit cependant, qu'à Winnington, on suit un procédé électrolytique pour produire du zinc, en même temps que du chlore, et il paraît que les résultats financiers sont satisfaisants. Ce procédé est basé sur les brevets de Hœpfner, et on obtient du zinc à un état de pureté inconnu jusqu'à ce jour. On peut en voir des spécimens à l'Exposition de Glasgow ; ils renferment 99,96 $^0/_0$ de métal et sont exposés par la firme Brunner, Mond et Cie.

Le problème de la récupération des métaux contenus dans les minerais sulfurés mixtes du district de Broken Hill, Nouvelle Galles du Sud, a tenté l'habileté et l'ingéniosité de bien des chimistes, et la description des différents procédés imaginés me retiendrait plus longtemps que ne le permet le temps dont je dispose aujourd'hui.

Il faut bien l'avouer, dans ce domaine, l'électricité n'a pas donné les résultats favorables qu'on en attendait. Le procédé de Swinburne-Ashcroft est encore dans la phase d'expérimentation, et la méthode originale a subi un grand nombre de modifications. Autant que je puis le savoir la modification qu'on essaie actuellement consiste à mélanger le minerai pulvérisé avec du chlorure de zinc fondu, à enlever l'argent et le plomb après chloruration et à électrolyser la masse fondue, qui ne contient plus que du chlorure de zinc.

Les tentatives faites pour utiliser les procédés électrolytiques à l'extraction directe d'autres métaux, n'ont point donné, jusqu'à présent, des résultats vraiment favorables. Les minerais de cuivre et de nickel ont été soumis à de nombreux essais et, dans quelques cas, on a fait, dans ce but, de grandes installations. Il y a une vingtaine d'années, le procédé de Siemens et Halske et celui de Marchese, ont été essayés sur une grande échelle à l'extraction du cuivre, mais sans succès, je crois. Plus récemment, les procédés de Hœpfner ont été, à leur tour, essayés industriellement, en Allemagne notamment, et en Amérique, on a essayé, au Niagara et à Sault-Sainte-Marie, des procédés d'extraction du nickel. Je n'ai pas été à même d'avoir des renseignements sur le côté commercial de ces essais récents.

Le procédé de Hœpfner, pour traiter les minerais de nickel-cuivre et les résidus, est suivit à Papenburg, en Allemagne. Jusqu'à fin de 1900, la production a été, paraît-il, d'une tonne de nickel par jour.

Je ne connais pas d'autres établissement de ce genre en Europe utilisant ce procédé, mais on produit, dans deux établissements différents, du nickel électrolytique, par des méthodes analogues à celles qui sont employées au raffinage du cuivre ; on se sert, en d'autres termes, d'anodes de nickel brut.

Le Dr Mond estime, qu'à l'heure actuelle, la consommation totale du nickel est de 9 000 tonnes par an. Les nouveaux établissements de Clydach, dans la Nouvelle Galles du Sud, vont suivre le beau procédé de Mond au nickel carbonyle, et ils seront à même de produire 1 500 tonnes de nickel par an.

On peut donc considérer maintenant le nickel comme un des métaux communs.

Récupération de l'or des solutions de cyanure

A la limite du domaine de l'extraction électrolytique des métaux, nous trouvons un procédé de récupération de l'or des solutions faibles de cyanures, telles que les laisse le traitement des « tailings » et des boues dans les champs d'or du Rand. C'est le procédé de Siemens et Halske qui est suivi ; on emploie un courant extrêmement faible, et l'or est déposé, sous forme d'une couche brune, sur les minces cathodes de plomb. Quand l'or s'est accumulé en quantité suffisante, les cathodes sont remplacées par de nouvelles plaques, tandis que les plaques recouvertes d'or sont fondues, et l'or est récupéré par compellation.

La regrettable guerre de l'Afrique du Sud a eu pour conséquence la suspension de tous les travaux miniers pendant deux ans à peu près et, dès lors, il n'existe aucune donnée statistique de date récente pour ce procédé. Au 1er janvier 1898, treize établissements du district du Rand employaient le procédé de Siemens et Halske et douze autres étaient sur le point de l'adopter. Pauli estime que, pendant cette même année, 88 000 tonnes de « tailings » et 46 000 tonnes de boue ont été traitées par le procédé en question. Il faut rapporter aussi que, peu de temps avant la déclaration de la guerre, l'ancien procédé au zinc a subi de notables perfectionnements, qui semblent le mettre sur le même rang que le procédé électrolytique.

Les frais d'installation du procédé au zinc perfectionné sont beaucoup moindres que ceux qu'exige une installation électrolytique, et c'est pourquoi le procédé électrolytique semble avoir atteint sa plus grande expansion. En ce qui concerne les frais de travail, Yates les estime, en 1897, à 3 shillings 2 deniers, pour le procédé électrolytique, et à 2 shillings 6 deniers pour le procédé au zinc, par tonne de « tailings ». Mais il est probable que le procédé au zinc perfectionné coûte plus que le procédé original, de sorte qu'à mon avis, les frais de traitement sont à peu près identiques pour les deux procédés rivaux.

Avant de quitter le chapitre de la récupération de l'or, je dois dire un mot sur le procédé de Riecken, actuellement essayé sur une grande échelle en Australie. Dans ce procédé, le minerai finement pulvérisé est agité avec une solution de chlorure de sodium, contenant du cyanure de potassium et tout en étant agité, le mélange est soumis à l'électrolyse, les cathodes étant constituées par des plaques de cuivre amalgamé et les anodes par du charbon. Cette méthode présente quelques inconvénients d'ordre mécanique sérieux.

Alcalis et chlore

Je vais aborder maintenant l'industrie électrolytique des alcalis et du chlore, industrie qui embrasse la fabrication des alcalis caustiques et carbonatés, du chlorure de chaux, des hypochlorites et des chlorates. L'industrie des alcalis s'est, pour ainsi dire, identifiée avec la Clyde, depuis cent ans. La Tyne avait commencé la fabrication deux ans plus tôt, c'est-à-dire en 1798 ; le grand inventeur Lord Dondonald étant intéressé dans l'entreprise.

A cette époque, la tonne de cristaux de soude valait 56 livres ! (1 400 francs.)

Pour obtenir du chlore et du sodium, ou bien du chlore et de la soude, aucun procédé ne peut être, au point de vue théorique, plus beau, plus simple et plus parfait que celui qui est basé sur l'électrolyse du chlorure de sodium, Mais, au point de vue industriel, un grand nombre de complications, difficiles à prévoir, surgissent.

Si, pour obtenir un fort rendement avec un matériel réduit, on emploie le chlorure à l'état de fusion, il est difficile de trouver les matières convenables pour la cellule électrolytique et la séparation des produits électrolytiques, toutes deux à une haute température.

De nombreux efforts ont été néanmoins faits pour surmonter ces difficultés, et deux procédés, celui d'Hulin et celui d'Ackers, ont respectivement reçu la consécration industrielle en France et en Amérique.

Le procédé d'Hulin n'a pas encore à enregistrer de succès financiers, et je crois que le procédé original est en train de subir des modifications. Le procédé d'Ackers est de date plus récente et, bien que suivi au Niagara, sa valeur n'est pas encore établie d'une manière certaine.

On s'attend à un succès plus grand, au point de vue de la fabrication d'alcalis et de chlorure de chaux, par l'emploi de solutions aqueuses de chlorure de sodium comme électrolyte. La décomposition électrolytique de la saumure ou de solutions de chlorure de potassium a déjà atteint le rang d'une industrie bien prospère. Mais la forme des appareils employés n'est pas encore uniformément fixée, comme c'est le cas pour le procédé chimique rival. Et, du reste, dans un grand nombre d'établissements européens, on entoure de mystère, tout ce qui concerne les procédés électrolytiques employés.

Je dois dire cependant qu'il existe deux types de cellule bien établis qu'on emploie dans l'électrolyse de la saumure, en vue de produire de l'alcali et du chlore. Dans un de ces types, on a recours au mercure qui sépare, par amalgamation, le sodium ou le potassium se déposant à la cathode. Dans le second, on fait usage d'un diaphragme, qui sépare l'anode de la cathode et, de cette manière, la réaction secondaire — transformation du métal en hydrate — est, autant que possible, limitée au compartiment cathodique.

En ce qui concerne le premier type de cellule, deux formes en sont actuellement en usage et sont employées avec succès, ce sont la cellule de Castner-Kellner et celle de Solvay. La première est employée à Weston Point, Runcorn ; à Osternienberg et au Niagara ; la seconde est en usage à Jemeppe, Belgique, et à Donetz, Russie. Le procédé imaginé par la société « Elektron », de Francfort, est employé à l'heure actuelle, en Allemagne, en France, en Suisse et en Russie ; il paraît que c'est un procédé à diaphragme, mais comme cette société refuse de donner le moindre renseignement sur ce point, je ne donne cet avis que pour ce qu'il vaut. Les cellules de Castner-Kellner et de Solvay ont été si souvent décrites, qu'il n'est pas nécessaire que j'en donne, moi aussi, une description détaillée.

Grâce à l'obligeance des directeurs de la société Castner-Kellner, j'ai pu visiter différents établissements de Weston-Point. J'y ai vu en pleine activité une fabrique de produits chimiques employant 4 000 chevaux vapeur et produisant une grande quantité de soude très pure et de chlorure de chaux très riche, de même qu'une grande quantité de sodium et de ses dérivés, et cela sans donner naissance au moindre dégât. Il est vrai que la fabrique possédait quatre énormes cheminées, mais elles ne lançaient presque pas de fumée dans l'air. Les cendres provenant des chaudières et un léger brouillard très peu épais dégagé par les cheminées — tels étaient, lors de ma visite, les seuls produits de rebut. Les matières solides de la saumure, amenée à la fabrique, au moyen d'un tuyau, des salines voisines, sont entièrement transformées en produits de valeur.

L'établissement de l'usine à chlorure de chaux couvre deux acres, et je crois que c'est le plus grand du monde entier.

En ce qui concerne le type de la cellule à diaphragme, il y en a trois modifications qui sont actuellement en usage.

Parmi ces types, un des mieux connus est celui qui a été imaginé par Hargreaves et Bird et décrit en détail par Hargreaves dans ce journal (décembre 1895). Une série d'essais, faits à Farnworth, pendant six ans, ayant été couronnés de succès, on a procédé à l'établissement d'une usine à Middlewich, dans le Ceshire. A l'occasion d'une visite que j'ai faite récemment à cet établissement, dont tous les bâtiments ne sont pas encore entièrement achevés, j'ai pu voir une double série de onze grandes cellules en activité, chacune de ces cellules pouvant recevoir une force électro-motrice de près de 5 volts et un courant de 2 000 à 2 500 ampères. J'ai appris depuis qu'il y a actuellement quatre séries, de treize cellules chacune, en activité et que le voltage a été réduit à 4 volts par cellule.

La force électromotrice, supérieure à celle qu'indique Hargreaves dans son travail, est, paraît-il, nécessité par l'emploi de diaphragmes plus épais. Ici, le produit n'est pas la soude caustique, mais la soude carbonatée et le chlorure de chaux.

On a également employé avec succès, comme substance à diaphragme, l'amiante et le ciment Portland, rendu poreux par l'adjonction de divers sels, pendant le dépôt et la lixiviation subséquente.

D'autres procédés à diaphragme, actuellement utilisés, sont les procédés d'Outhenin-Chalandre et de Le Sueur. Le premier est suivi à Chèvres, près de Genève, et à Moutiers, en France ; le second est employé dans une fabrique à papier près de Berlin Falls, dans l'Etat de New-York.

La cellule d'Outhenin-Chalandre consiste en une chambre anodique en forme de cloche et construite en matières appropriées ; dans les flancs de cette cellule est fixée une série de tubes poreux, auxquels on donne une position légèrement inclinée. Ces tubes font office de diaphragmes, et contiennent les cathodes, qui sont constituées par des feuilles de fer. La solution de soude caustique, formée aux cathodes, passe dans la partie inférieure des tubes et se réunit au fond de la cellule, en vertu de sa plus grande densité.

La cellule de Le Sueur contient un diaphragme horizontal, le compartiment anodique étant à la partie supérieure. Suivant Weightman, les diaphragmes sont en amiante et durent trois à quatre semaines. Chaque cellule reçoit 800 ampères à 6 volts, et a un courant efficace de 70-80 $^0/_0$.

Le principe de la cellule, dans laquelle la densité permet d'effectuer la séparation de l'hydrate de sodium formé à la cathode, dans laquelle on dispose, en d'autres termes, un diaphragme ou du mercure, ce principe, dis-je, a été discrédité par l'insuccès du procédé de Richardson et Holland, à St-Helens. On prétend néanmoins qu'une cellule, basée sur ce principe, travaille avec plein succès à Aussig, en Autriche, et, suivant Häussermann, les établissements en question produisent de l'alcali et du chlorure de chaux, à raison de 2 640 tonnes par an.

Une expérience de laboratoire, faite récemment, a montré qu'en maintenant scrupuleusement des conditions données, on peut atteindre, avec ces cellules, un courant efficace de plus de 80 $^0/_0$; comme, en outre, l'économie est considérable, au point de vue de la construction de la cellule et de la force électromotrice, il est possible que les cellules « densité » reviennent de nouveau un jour en faveur.

Il y a actuellement 23 fabriques d'alcalis en activité en Europe, et elles disposent ensemble de 50 000 chevaux.

En ce qui concerne la fabrication d'hypochlorites, le temps dont je dispose me permet seulement de rappeler qu'il existe un très grand nombre de fabriques en Europe qui utilisent le courant électrique, pour préparer des solutions décolorantes contenant de l'hypochlorite de sodium. Les cellules sont brevetées sous divers noms et diffèrent quant aux détails de construction, mais le principe de la méthode employée est commun à toutes et repose sur l'action chimique qui se manifeste lorsque le chlore gazeux traverse une solution d'hydrate de sodium, maintenue à une température inférieure à 200° C. La solution obtenue renferme jusqu'à 10 grammes de chlore actif par litre. Les liquides décolorants, préparés de cette manière, sont employés dans l'industrie textile et dans celle des pâtes de bois du Continent. Dans beaucoup de cas, les installations sont petites, et il est impossible d'avoir des renseignements détaillés, le plus souvent, mais on m'a dit que, dans l'Allemagne du Sud, on dispose de 1 600 chevaux, pour une seule forme d'appareils, de sorte que la force totale, utilisée par les six types différents, doit être assez notable.

Une des plus grandes installations de ce genre est celle de Lancey, dans l'Isère, où MM. Corbin et Cie

emploient 700 chevaux pour le blanchiement de la cellulose, en se servant d'appareils et de cellules spéciaux de leur propre construction. La Kellner-Partington Paper Company possède également un vaste établissement en Norvège.

La production de chlorates, par électrolyse de solutions de chlorure de potassium ou de sodium, est une des industries électro-chimiques les plus anciennes. Et, en effet, Gall et Montlaur avaient commencé la fabrication électrolytique des chlorates en 1889, à Villers-sur-Hermes, et, d'une manière beaucoup plus active, à Vallorbe, en Suisse, en 1890.

Il existe cinq types de cellules différents actuellement en usage, mais, comme pour les hypoclorites, le principe est le même pour tous les types, les différences étant dans les détails de construction. Le principe du diaphragme est encore employé dans le procédé original de Gall et Montlaur, mais ailleurs cette forme paraît avoir été abandonnée.

A l'heure actuelle, le nombre d'usines, produisant des chlorates électrolytiques, est de dix, dont sept, en Europe, disposent de 28 000 chevaux. Le prix des chlorates a fortement diminué, depuis l'introduction, sur une grande échelle, de procédés électrolytiques. Pendant que, il y a dix ans, le chlorate était vendu à raison de 6 deniers par livre, il vaut aujourd'hui 3 deniers et demi. La fabrication étant ainsi devenue moins rémunératrice, beaucoup d'usines se sont jetées sur la production électrolytique d'autres produits.

Avant d'abandonner ce chapitre de mon sujet, je dois dire que la fabrication du persulfate et du perchlorate d'ammonium est devenue maintenant une branche accessoire de la fabrication électrolytique du chlorate, et on m'a dit que ces produits chimiques sont préparés par MM. Corbin et C[ie], à Chedde, et par la Société suédoise, à Mansboe.

Ici, l'électrolyse a fourni une méthode rendant possible la production économique de combinaisons riches en oxygène disponible, combinaisons qui entrent dans la constitution d'un certain nombre de puissants explosifs modernes.

Produits organiques

A côté des applications de plus en plus nombreuses aux procédés chimiques dont je viens de parler, il y a une activité intense pour appliquer également la méthode électrolytique aux produits organiques. S'il est vrai qu'on ne peut pas prétendre que les essais entrepris dans cette voie aient été couronnés de succès, il n'en est pas moins acquis qu'un pas immense a été fait en avant. Et, comme preuve, il me suffira de donner la liste des corps organiques qui ont été préparés, au laboratoire, par des moyens électrolytiques. On m'a dit même que les cinq premiers ont été préparés d'une manière commerciale, mais je ne suis pas à même de dire positivement si on continue encore à les préparer par voie électrolytique.

Voici la liste de ces corps : iodoforme, vanilline, chloral, combinaisons azoïques et diazoïques, produits d'oxydation de l'huile de fusel, matières colorantes du type du triphénylméthane, noir et bleu d'aniline, violet d'Hofmann, alizarine, rouge Congo, produits d'oxydation des alcools, acides sulfoniques, pipéridine, dihydroquinoléine, benzidine, amidophénol.

Comme presque tous ces produits présentent une grande importance industrielle, il est possible que quelques-unes des méthodes employées deviennent d'un usage courant.

Schering, de Berlin, la Badische Anilin und Soda Fabrik, les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning et les Farbenfabriken autrefois Friedr. Bayer et C[ie] emploient tous, je pense, des méthodes électrolytiques, mais des données certaines me font défaut.

Dans tous les établissements qui s'occupent de la fabrication de produits organiques, on emploie l'acide chromique, comme agent oxydant. Meister, Lucius et Brüning ont actuellement recours à un procédé électrolytique, pour régénérer les solutions chromiques épuisées, et il paraît que ce procédé présente de nombreux avantages.

La production électrolytique de couleurs minérales n'a pas acquis l'importance d'une industrie proprement dite, mais, d'après mes renseignements, il existe, à Cologne, une firme qui prépare électrolytiquement du blanc de céruse et d'autres corps de ce genre. Malheureusement, je n'ai pas été à même d'obtenir des détails quelconques, en ce qui concerne l'étendue de cette industrie et la nature des produits. La préparation électrolytique des couleurs me remet en mémoire le fait que déjà, en 1852, Watson et Slater avaient pris un brevet pour la production d'électricité dans une nouvelle forme de cellule voltaïque, et qu'en 1880, Goppelsroeder avait montré que l'indigo pouvait être produit à l'anode et réduit à la cathode d'une cellule voltaïque.

Ozone

L'odeur particulière qui imprègne l'air pendant un orage est due, comme on sait, à la formation d'ozone, et ceci est un des phénomènes électriques le plus anciennement connu. Il n'est pas surprenant qu'on ait cherché et trouvé des usages à cet oxydant énergique, grâce aux moyens dont nous disposons aujourd'hui. Nous voyons, en effet, que l'ozone est d'un emploi très efficace dans la fabrication de produits organiques; il est notamment utilisé à la transformation de l'essence de girofle en vanilline et en héliotropine. Si mes renseignements sont exacts, la production de ces deux substances atteint 10 000 kilogrammes, et on dispose, dans ce but, de 350 chevaux (vapeur).

Il existe différents types d'ozoneurs, et ceux d'Otto, de Marmier et Abrahams, de Siemens et Halske, d'Andréoli sont d'un emploi courant. L'ozone est également employé au blanchiment, concurremment avec l'hypochlorite de sodium.

Parmi les emplois les plus importants proposés pour l'ozone, la stérilisation de l'eau doit être citée en premier lieu, et elle préoccupe vivement les hygiénistes.

Le principe de la stérilisation de l'eau par l'ozone a été définitivement adopté par les Travaux d'Eaux

de la ville de Lille. Dans la fabrication du sucre, la décoloration et la défécation de sirops, de même que le vieillissement rapide et artificiel de l'alcool sont encore des exemples des nombreuses applications de l'ozone produit par voie électrolytique.

Fixation de l'azote atmosphérique

En relation étroite avec la production d'ozone de l'air atmosphérique, nous trouvons l'importante question de la production d'acide nitrique au moyen de l'air atmosphérique.

En 1892, Sir William Crookes avait montré, à une séance de la Royal Society, la flamme de l'azote, et, dans un discours prononcé, en 1898, devant la British Association, il avait prouvé que l'air atmosphérique pourrait devenir la source de nitrates, pour l'enrichissement du sol.

En basant ces calculs sur les chiffres donnés par Lord Raleigh, dans une communication lue, en 1897, devant la Chemical Society, Sir William Crookes trouve que 14 000 B. T. U. pourraient fournir une quantité d'acide nitrique suffisante, pour former une tonne de nitrate de sodium, et que cette quantité de force ne coûterait, au Niagara, que 5 livres au plus.

Depuis, MM. Dougal et Howles ont fait de nouveaux essais et obtenu des résultats meilleurs même. On trouvera une description détaillée de ces essais dans Manchester Literary and Philosophical Society (1899, n° 13, vol. XLIV, partie 5).

Voici un extrait de ce travail : « Un essai a été fait avec un mélange d'oxygène et d'azote, dans le rapport de deux à un. Le mélange gazeux a été forcé de traverser l'appareil, de la manière habituelle. Il a été obtenu, de cette manière, une quantité d'acide nitrique presque double de celle obtenue antérieurement, soit 590 grammes. »

Avec la même force et le même temps, c'est-à-dire 12 chevaux-heure, Lord Raleigh n'avait obtenu que 440 grammes.

La fabrication de nitrate de sodium, par ce procédé, n'a pas encore été tentée industriellement. L'idée est cependant séduisante, et il est certain que la science et l'industrie chimiques tiendront à honneur d'augmenter la fertilité de nos champs.

Ces immenses sources de force motrice, les chutes d'eau du monde, qui, pour le moment, sont gaspillées, la plupart du temps, exigent précisément un emploi aussi considérable que celui de la fabrication d'acide nitrique. Si on pouvait augmenter encore un peu la quantité d'acide nitrique produit par kilowatt de force consommée — et ceci est certainement à espérer — cette application électrolytique pourrait devenir fructueuse. Le sujet mérite, dans tous les cas, d'attirer toute l'attention des chimistes.

Le four électrique

J'aborde maintenant un chapitre de date plus récente, mais ayant déjà acquis, avec une rapidité surprenante, une très haute importance.

Ici ce n'est pas la force électrolytique, mais le pouvoir thermique de l'électricité qui joue le principal rôle.

Nous avons contracté une grande dette de reconnaissance envers William Siemens qui, le premier, avait eu l'idée d'appliquer les effets thermiques de l'électricité aux besoins de la pratique, idée qui permet de provoquer des actions chimiques qu'il est impossible d'obtenir d'une autre manière. William Siemens avait montré son four électrique en action devant la Société des ingénieurs du télégraphe, au mois de juin 1880, et, à cette occasion, il avait vanté ses nombreux avantages. L'emploi de l'électricité, pour produire des températures extrêmement élevées a fait, dans ces dernières années, d'immenses progrès. Il n'est pas téméraire de dire que l'emploi industriel du four électrique n'a pas encore atteint son extrême limite, mais, pour le moment, il subit un arrêt, par suite d'une production excessive et trop rapide. Quoi qu'il en soit, il n'est pas douteux que de nombreux progrès seront encore réalisés.

En se plaçant à un point de vue étroit, il semble, de prime abord, que le chauffage électrique, en lieu et place de la chaleur de combustion, est, de toutes les méthodes, la plus dispendieuse. Nous savons tous qu'en produisant la chaleur électrique au moyen de la vapeur, une faible fraction seulement de l'énergie totale est réellement transformée en chaleur. Lorsque la chaleur électrique est produite par la vapeur, il y a, au début, des pertes occasionnées par la transformation de l'énergie thermique en force motrice. Ces pertes atteignent jusqu'à 85 %, et souvent même plus. Avant que le restant de 10 ou de 15 unités pour cent actives soient électriquement retransformées en chaleur, par l'intermédiaire d'une dynamo, d'autres pertes, mécaniques ou électriques, se produisent. Il en résulte, qu'en fin de compte, une faible portion seulement de l'énergie réelle du charbon est utilisée. Lorsqu'on examine cette question, d'une manière superficielle, on pourrait conclure qu'il est téméraire, qu'il est extravagant d'appliquer économiquement les effets thermiques de l'électricité aux grandes opérations chimiques. Mais, en examinant la chose de plus près, on constate que ces grandes pertes sont largement compensées. C'est ainsi, par exemple, que dans le procédé ordinaire de réduction et de distillation du zinc, il n'est pas rare de devoir consommer cinq tonnes de combustible, pour produire une tonne de métal. Or, si ce qu'a rapporté dernièrement un journal étranger est vrai [1] — pour ma part je ne vois aucune raison d'en douter —, deux tonnes de combustible seulement sont nécessaires, la force étant produite par une machine à vapeur à travail économique. Cette force est ensuite retransformée en chaleur et employée, dans le four électrique, à la réduction d'un mélange de minerai calciné et de carbone.

Le four électrique présente non seulement l'avantage d'une utilisation très complète de la chaleur qu'il fournit, mais aussi celui de permettre d'atteindre des températures beaucoup plus élevées que celles qui sont développées par les fours ordinaires. Il s'en suit qu'un groupe nouveau de corps produits à haute température est entré dans le domaine de l'industrie, grâce au four électrique.

---

(1) *Electricità*, Milan, 22 septembre 1900.

Parmi les corps les plus remarquables de ce nouveau groupe de produits électro-chimiques, il faut citer le carbure de calcium, le carborundum et le graphite artificiel. La formation de ces corps exige des températures tellement élevées que leur production industrielle n'est possible qu'à l'aide du four électrique. Il y a encore une autre classe de produits obtenus dans le four électrique qui va prendre une grande importance. Bien que ne nécessitant pas les températures les plus élevées que peut produire le four électrique, cette classe exige néanmoins des températures extrêmement élevées, et, dans ce cas, le four électrique présente un certain nombre d'avantages. Je rappellerai, à ce propos, la réduction des oxydes des métaux très réfractaires et la préparation de leurs alliages.

Le carbure de calcium, le carborundum et le graphite artificiel ont été des produits accidentellement obtenus dans le four électrique.

Le chrome, le tungstène, le molybdène et le titane, de même que leurs alliages avec le fer. peuvent être préparés maintenant en quantité telle et une économie si grande que rien ne s'oppose plus à leur entrée dans le domaine de la mécanique.

Carbure de calcium

Après le raffinage électrolytique du cuivre, le carbure de calcium constitue la branche la plus importante de l'industrie électro-chimique.

Des informations certaines me permettent de dire que la production européenne, en 1900, a été de 60 000 tonnes, et qu'il existe des usines qui pourraient produire le triple de cette quantité, si la demande et le prix marchaient de pair avec l'augmentation de la production.

Dans presque chaque cas, la force productrice de l'électricité est fournie par l'eau, et, vu la pauvreté de l'Angleterre en chutes d'eau, l'industrie du carbure de calcium nous intéresse moins que nos confrères étrangers.

L'unique grande usine anglaise est celle de Foyers, avec une production annuelle de 2 000 à 3 000 tonnes.

Comme moyen commode de production de l'acétylène, le carbure de calcium intéresse le chimiste, et il n'est pas improbable qu'il est destiné à jouer un rôle important dans la métallurgie, comme agent réducteur.

Dans ces derniers temps, il y avait une disproportion marquée entre l'offre et la demande, de sorte que le carbure n'a pu être produit avec avantage que par les établissements favorablement situés, au point de vue de la force, des matières premières et des frais de transport pour le lieu de consommation. Le carbure de calcium est un des produits qui ne supportent pas bien un transport long et difficile, et il y a lieu de considérer non seulement le prix du transport, mais aussi les conditions gênantes qu'il faut observer pour le transporter.

On s'était attendu à une demande presque illimitée, mais cette attente n'a pas été réalisée, et, comme conséquence de cet état de choses, il existe un grand nombre d'usines à carbure ne marchant pas, leur force-eau coulant en pure perte, pour le moment du moins. Car ces usines, parfaitement montées, pourraient servir à la fabrication des alcalis et du chlore ; elles pourraient être utilisées également pour les nouveaux procédés électro-métallurgiques, c'est-à-dire pour la fabrication de l'acier, du ferro-manganèse, du ferro-chrome, du ferro silicium, d'alliages des métaux plus réfractaires, qui sont déjà demandés ou qui promettent de l'être dans un avenir prochain.

Chrome et alliage

Il a déjà été question de la production de chrome et de fer chromé, à Essen, par le procédé de Goldschmidt-Vantin. En Amérique, la Compagnie Wilson a également produit un alliage de fer et de chrome, par un procédé direct au four électrique, et, en 1898, elle produisait 60 tonnes de cet alliage par mois.

Le chrome est produit à Bitterfeld, en Allemagne, et aussi par plusieurs des sociétés électro-chimiques, en France, mais il m'a été impossible d'obtenir des données certaines sur la production de ces établissements.

Ferro-silicium

Le ferro-silicium constitue un des produits nouveaux de la classe des alliages que l'on prépare maintenant industriellement, dans le four électrique. La demande en est faible, et la production dépasse cette demande, mais on espère que bientôt cet alliage sera fortement recherché, pour la fabrication du fer et de l'acier.

Il est prouvé que là où le carbone n'est pas en excès, le silicium améliore plusieurs des propriétés physiques de l'acier, et que son énergie thermique est précieuse pour la fonte de l'acier.

A l'heure actuelle, on fabrique du ferro-silicium à Méran, dans le Tyrol autrichien et dans d'autres usines à carbure d'Europe.

Comme matières premières, on se sert de fer, de quartz et de coke. La production journalière de chaque four est de 1 200 kilogrammes.

Le produit renferme 77,5 $^0/_0$ de fer et 21,5 $^0/_0$ de silicium, et le prix est de 8 livres la tonne, à Méran. Le rendement dans le four électrique est de 1 tonne par 5 000 killowatts-heure.

Ferro titane

Le ferro-titane est fabriqué au Niagara. On chauffe un mélange de fer, de minerai titanifère et d'aluminium, et le produit est employé dans la fabrication du fer et de l'acier.

La demande en est encore très restreinte, mais on s'attend à un grand développement prochain de cette industrie.

Acier

Une des applications les plus récentes et les plus remarquables du four électrique est l'emploi de l'électricité dans la fabrication directe de l'acier, en partant de minerais de fer. Le procédé de Stassano, ayant déjà reçu la consécration expérimentale près de Rome, est sur le point d'être essayé sur une très grande échelle à Darfo, dans l'Italie du Nord, où on dispose de 1 500 chevaux, et on prévoit une production annuelle de 3 000 tonnes d'acier.

En Suisse et en Norvège, on a également soulevé la question de l'application du four électrique à la fonte directe de minerais de fer. En Suède, il y a actuellement, paraît-il, en travail, un établissement produisant 10 tonnes par jour, mais il m'a été impossible de vérifier ce fait. Je ne peux cependant pas m'empêcher de dire que le four électrique pourrait trouver, dans des circonstances exceptionnelles, des emplois économiques très limités à la réduction de minerais de fer, là où le charbon et le coke sont très chers et où la force hydraulique, et partant l'électricité, sont d'un prix excessivement bas.

Phosphore

La fabrication du phosphore, la dernière industrie électro-thermique dont je veux parler, constitue également un cas, où un ancien procédé a été modifié et perfectionné grâce à l'électricité.

Il est probable que, comme dans le cas du sodium, l'ancien procédé de fabrication du phosphore sera bientôt abandonné.

En 1899, Tatlock avait rappelé que la moitié de la production du phosphore dans le monde (évaluée à 1 000 tonnes) est fournie par le four électrique, et actuellement tout pays important possède des établissements à phosphore, basés sur l'emploi de l'électricité. En Angleterre, le four de Readman est en activité à Wednesfield et emploie environ 500 chevaux. On dit qu'il existe également des usines, produisant du phosphore dans le four électrique, au Niagara, à Paris, à Vernier et à Griesheim.

Divers

Il me reste encore à passer en revue un certain nombre d'applications du courant électrique, applications qui ne rentrent pas dans la classification que j'ai adoptée. Parmi ces applications, une des plus intéressantes est la production industrielle d'oxygène et d'hydrogène par l'électrolyse de l'eau. Différentes formes de cellules ont été brevetées et sont actuellement en activité à Rome, à Bruxelles, à Montbard, à Toulouse, à Milan, à Zurich, à Lucerne, à Hanau et ailleurs. Dans la plupart des cas, on emploie une solution d'hydrate de sodium, comme électrolyte, et des électrodes en feuilles de fer; dans un cas cependant on a recours à une solution d'acide sulfurique dilué et à des électrodes de plomb.

Le prix du gaz ainsi obtenu varie avec le prix de la force; à Rome, le courant est produit à la station de Tivoli, et 1 mètre cube d'hydrogène et un demi-mètre cube d'oxygène ne coûtent, paraît-il, que vingt centimes. Comme l'hydrogène, produit au moyen de zinc et d'acide sulfurique, revient, d'après Schoop, à 2 shillings par mètre cube, l'économie est considérable. L'hydrogène électrolytique est employé au gonflement des ballons militaires, et le mélange des deux gaz est utilisé au chauffage de fours de toute sorte.

L'application de l'électricité au tannage a fait l'objet de nombreux essais, et, autant que je puis le savoir, un seul procédé de tannage électrique, celui de Groth, est actuellement suivi. Le procédé de Groth est en activité à Wernersborg, en Suède, et à Wern, dans le Schropshire. Ce procédé opère le mouvement des peaux dans les fosses, la solution de matière tannante étant soumise au courant électrique. Il paraît que d'autres grandes tanneries allemandes, russes et autrichiennes sont sur le point d'adopter le procédé de Groth. Actuellement, la tannerie électrique de Wern peut tanner 200 peaux par semaine. Le gain de temps sur les anciens procédés est considérable, mais on n'est pas encore fixé sur la qualité du cuir produit.

Il a été déjà question du raffinage du sucre par l'ozone. D'autres procédés ont été essayés à Port-Salut, en France, et à Stefanowka, en Russie, pour détruire les matières colorantes du jus, en électrolysant le sirop, avec emploi d'électrodes en zinc ou en aluminium. Les résultats sont bons, au point de vue de la couleur, mais, au point de vue économique, il reste encore à prouver la valeur du procédé.

Finalement, je dois rappeler l'emploi de l'électricité au laboratoire de chimie. Voici les métaux qui peuvent être dosés par voie électrolytique : cuivre, nickel, cobalt, plomb, antimoine, bismuth, fer, zinc, cadmium, manganèse, argent, mercure, étain, or, platine et palladium. Les six premiers peuvent être dosés beaucoup plus rapidement par voie électrolytique que par les méthodes gravimétriques ou volumétriques usuelles.

L'électrolyse peut être appliquée également à la préparation d'acides normaux, et l'acide sulfurique normal est préparé dans un grand nombre de laboratoires, par électrolyse de solutions de sulfate de cuivre. On voit donc qu'actuellement un laboratoire de chimie bien monté doit posséder tout ce qui est nécessaire pour le travail électrolytique.

L'avenir

Je n'ai parlé jusqu'à présent que du passé et du présent; qu'on me permette de tourner aussi mes regards vers l'avenir.

Nous avons vu que l'électricité a révolutionné le procédé de raffinage du cuivre, qu'elle a fait de l'aluminium un des métaux communs et qu'elle a diminué si fortement le prix du sodium, qu'il a été possible de trouver pour ce métal de grands emplois nouveaux, ce qui a permis de créer une série d'industries. L'électricité a envahi avec succès le domaine de la fabrication des alcalis et du chlore, et maintenant elle menace de conquérir le haut fourneau et le convertisseur de Bessemer et de devenir un facteur de plus en plus important, dans la réduction et le traitement de métaux, en général.

Tous ces faits ont-ils acquis leur plus grand développement pendant la dernière période décennale du

XIXe siècle, ou bien sont-ils le prélude de développements plus grands encore qui seront réalisés au cours du siècle dans lequel nous venons d'entrer? Et l'électricité est-elle destinée à devenir un facteur plus grand encore dans les procédés chimiques et métallurgiques de l'avenir? Ces questions méritent d'être examinées avec attention ; elles ont, pour nous, une véritable importance nationale, car la fabrication des produits chimiques occupe, et a toujours occupé, une place prépondérante dans l'industrie de notre pays.

Le développement plusgrand des procédés électro-chimiques fait naître la question de ce que seront les pays qui possèdent du charbon, mais sont privés de chutes d'eau. Bien que nous ayons du charbon en abondance, nous ne possédons malheureusement qu'une très petite quantité d'eau, comme source de la force motrice. C'est pourquoi nous devons nous demander si nous pouvons lutter avec avantage, n'ayant que du charbon, contre les pays qui possèdent de nombreuses et puissantes chutes d'eau.

La question est compliquée, sous beaucoup de rapports. En premier lieu, il faut rechercher ce que coûte la force développée par le charbon et la force produite par l'eau. Dans aucun cas, ces prix ne sont uniformes, et varient très considérablement, selon les circonstances. Il est même un fait que dans un certain nombre de cas, exceptionnels sans doute, la force produite par l'eau est d'un prix plus élevé que la force produite par le gaz ou la vapeur.

Selon les circonstances, la différence de prix oscille dans des limites très grandes. Des données recueillies un peu partout me permettent de dire qu'il y a un endroit — c'est en Norvège — où la force est produite à raison de 20 schellings par cheval-heure-année.

Mais, d'un autre côté, il y a des cas où la force produite par l'eau coûte dix fois plus et même davantage. A Lyon, le cheval revient à 84 livres, tandis qu'à Vallorbe, en Suisse, il ne coûte que 3 livres 9 schellings 3 deniers, et 4 livres, au Niagara.

Au point de vue du charbon, les écarts sont également grands. Je sais de source certaine qu'il existe, en Angleterre, des usines à vapeur, où la force revient à 5 livres par cheval-an, mais il est certain qu'il y a des endroits où la force coûte deux et même quatre fois plus.

Une autre condition essentielle pour obtenir la force-vapeur à bas prix est que le combustible coûte peu. Dans le cas où le cheval ne dépasse pas 5 livres, la tonne de combustible ne coûte que 4 schellings 10 deniers, rendue aux chaudières.

Mais, malgré le fait que, dans des conditions exceptionnellement favorables, l'énergie électrique peut être produite par le charbon, à un prix relativement bas, il reste acquis que la plupart des établissements électro-chimiques et électro-métallurgiques emploient la force hydraulique. Il résulte de mon enquête que 50 établissements européens ont 140 000 chevaux disponibles (eau), 16 700 chevaux disponibles (vapeur) et 250 chevaux (gaz).

Quoi qu'il en soit, je dois rappeler que le prix de la force développée par le charbon n'a pas encore dit le dernier mot. Dans ces dernières années, on a fait de grands progrès pour en réduire le prix, en perfectionnant les machines à vapeur, les gazogènes et les machines à gaz. Et il est permis d'espérer que la machine à gaz, perfectionnée plus encore, permettra de produire plus économiquement la force nécessaire au travail électro-chimique.

Bien des progrès ont été faits déjà, tant au point de vue du perfectionnement de la machine à gaz, qu'au point de vue de la production de gaz à bon marché.

Un des facteurs qui s'opposaient à l'emploi de machines à gaz pour les grandes opérations a été dû à ce qu'elles n'étaient pas adaptées à de grandes unités de force, mais, actuellement, on fabrique des machines de 500 et de 1 000 chevaux, et ces machines travaillent avec plein succès.

Il n'est peut-être pas inutile de se demander s'il n'existe pas d'autres moyens de production de l'électricité nécessaire aux opérations électro-chimiques. Le degré de perfection qu'ont atteint les générateurs dynamo-électriques, tant au point de vue mécanique qu'au point de vue électrique, est actuellement si grand, qu'il est probable qu'on a atteint la limite extrême, en ce qui concerne l'économie de la transformation de la force en électricité. Si l'on compare ce moyen mécanique de production de l'électricité avec le prix des meilleurs moyens chimiques actuellement connus, on constate qu'il est presque impossible de remplacer la méthode mécanique par la méthode voltaïque.

La différence est énorme. En comparant les deux moyens en question, on s'appuie ordinairement sur la différence entre le prix du charbon et celui du zinc. Mais, même si le prix élevé du zinc n'était pas un obstacle, et si le zinc était aussi peu cher que le charbon, ou si on pouvait même l'avoir pour rien, il serait néanmoins pratiquement impossible d'opérer les industries chimiques du monde entier au moyen de la pile voltaïque telle qu'elle existe aujourd'hui.

Le prix de la main d'œuvre, le maniement compliqué des cellules gigantesques, les moyens de les maintenir en activité surpasseraient tellement le prix de la production d'électricité actuellement en usage, que nous continuerions à employer la turbine à eau, la machine à vapeur et la dynamo qui, toutes, nous fournissent de grands effets, avec des appareils relativement petits et une main d'œuvre très réduite.

Nous savons que les meilleures de nos machines n'utilisent qu'une faible proportion de l'énergie potentielle que contient le combustible qu'elles consomment. D'où la possibilité de trouver un moyen plus économique pour transformer l'énergie calorifique du combustible en énergie électrique, même en se basant sur le principe voltaïque.

Mais, pour obtenir ce qui est nécessaire, ce principe doit être employé d'une manière tout autre que celle qui a été suivie jusqu'à présent dans les cellules dites consommatrices de charbon, ou dans une de ces cellules où l'électrolyte est un liquide et les éléments des plaques qu'il faut renouveler. Je n'ai pas la prétention d'indiquer comment cela devrait ou pourrait être fait, mais il est certain qu'on doit diriger ses regards vers une cellule consommatrice de gaz.

Pour résoudre ce problème, Mond et Longer avaient fait une tentative hardie, en construisant une batterie à gaz, sur le principe de la batterie à gaz de Grove, qui fournit, eu égard à ses dimensions,

un courant considérable, en ne consommant que l'hydrogène et l'oxygène de l'atmosphère. Malheureusement, comme, parmi ses parties constituantes, se trouve le platine, l'appareil, quels que soient ses avantages, coûte trop cher pour pouvoir être employé dans la pratique. Il y a encore une autre tentative faite dans cette direction, et je rappelle les expériences de Kendall et sa cellule à gaz très ingénieuse, l'électrolyte étant constitué par du verre fondu.

Ici, aussi, le prix élevé du platine est un obstacle insurmontable à l'entrée de la pile dans le domaine de la pratique.

Appendice

Sauf indication contraire, toutes les données réunies dans les tableaux suivants ont été fournies par les différentes sociétés elles-mêmes, en réponse à une lettre circulaire, envoyée au mois de mai de cette année.

Les quantités produites, pendant l'année 1900, sont exprimées en tonnes métriques.

La lettre N indique que des renseignements ont été reçus, mais qu'ils ne sont pas destinés à être publiés.

TABLEAU I

Raffineries de cuivre

Nom de la société	Localité	Source de la force	Chevaux disponibles	Chevaux utilisés	Production 1900
Mansfeldische Gewerkschaft.	Eisleben	Vapeur, gaz	100	N	N
Bergbau und Eisenhütten Gewerskschaft . .	Wittkowitg	Vapeur	10	10	180
Elliott's Metal Company	Pembrey	»	600	?	N
Allg. Elektro-metallurg. Gesellschaft . . .	Papenburg	»	N	N	?
T. Bolton and Sons	Oakamoor	»	?	?	N
Etablissements industriels E. G. Gramont . .	Pont-de-Cheruy	Eau	150	50	150
English Electro-metallurgical C°	Hunslet	Vapeur	N	?	?
Königliches Hüttenamt	Oker	Vapeur et eau	N	N	N
Elmore's Metall-Akt.-Gesell.	Schladern	»	550-360	850	1 200
Königl. Hutten-Verwaltung	Brixlegg	Eau	N	N	N
Norddeutsche Affinerie	Hambourg	Vapeur	N	N	N
Elektro-Metall-Werk Nikolojeff	Moscou	»	60	35	350

Onze de ces raffineries disposent de 4 580 chevaux (vapeur), 763 chevaux (eau) et 50 chevaux (gaz), soit au total de 5 393 chevaux.

La production de neuf raffineries a été, en 1900, de 18 962 tonnes de cuivre. Les 18 raffineries existant encore en Europe ne m'ont donné aucune réponse.

TABLEAU II

Raffineries de lingots

Nom de la société	Localité	Source de la force	Chevaux utilisés	Production 1900
Deutsche Gold.-u. Silber Scheide Anstalt.	Francfort	Vapeur	30	Or, 261 312 onces ; argent, 7 186 080 onces
Norddeutsche Affinerie	Hambourg	»	N	Or (N) ; platine (N)
?	Pforzheim	»	?	?

La valeur de la production des raffineries de Francfort et d'Hambourg a été évaluée, pour 1900, à la somme de plus de 2 500 000 livres (62 500 000 francs).

Il faut ajouter encore une grande quantité d'argent récupérée des boues de raffineries électrolytiques de cuivre.

La valeur totale des métaux précieux obtenus par les méthodes électrolytique, en Europe, est probablement de 3 500 000 livres (87 500 000 francs).

TABLEAU III

Extraction de l'aluminium

Nom de la société	Localité	Source de la force	Chevaux disponibles	Chevaux utilisés	Production 1900
Soc. électro-métallurgique française	Le Praz	Eau	12 500	?	N
The British Alnminium Company	Foyers	»	5 000	?	N
Compagnie des Prod. chim. d'Alais	St-Michel	»	2 000	?	?
Aluminium Industrie Aktien Ges.	Neuhausen	»	4 000	?	?
	Rheinfelden	»	5 000	?	?
	Land-Gastein	»	5 000	?	?

Deux de ces sociétés seulement ont fourni les informations demandées ; dans les autres cas, les données relatives à la force disponible ont été obtenues par une autre voie. Les six établissements ci-dessus ont 33 500 chevaux disponibles, pour la production de l'aluminium. On évalue leur production de 1900 à 4 000 tonnes.

TABLEAU IV

Extraction du sodium

Nom de la société	Localité	Source de la force	Chevaux		Production 1900
			disponibles	utilisés	
Elektro-chemische Werke.	Bitterfeld	Vapeur	3 000	?	?
Castner-Kellner Alkali Cº	Weston Point	»	4 000	?	N
Elektro Fabrik Natrium	Rheinfelden	Eau	?	?	?

Il faut ajouter à ceci que deux fabriques de couleurs allemandes produisent, pour leur propre usage, du sodium électrolytique.

TABLEAU V

Fabrication des alcalis et du chlorure de chaux

Nom de la société	Localité	Source de la force	Chevaux		Production 1900
			disponibles	utilisés	
Bosnische Elektricitäts Aktienges. . . .	Jajce	Eau	9 200	?	?
Castner-Kellner Alkali Cº	Weston Point	Vapeur	4 000	N	N
Elektrochemische Werke.	Rheinfelden	Eau	3 500	?	?
» »	Bitterfeld	Vapeur	3 000	?	?
Soc. des soudures électrolytiques. . . .	Les Clavaux	Eau	2 600	momentaném. ne travaille pas	—
Soc. Italiana die Elektrochimica « Volta »	Bussi	»	2 800	en voie de construction	—
Soc. anon. Elektra del Besaya.	Barcena	»	2 400	»	—
Solvay et Cie.	Jemeppe	Vapeur	1 500	1 000	caustique : 630 ; chlorure : 1 360.
Deutsche Solvay Werke.	Osternienberg	»	1 500	1 000	caustique : 1 535 ; chlorure : 3 338
Lubinoff, Solvay et Cie	Donetz	»	1 500	en voie de construction	»
Soc. des Usines de Prod. chim. de Monthey	Monthey	Eau	1 500	680	caustique : 1 000 ; chlorure : 2 500.
Akcyine Towarzystro « Elektrycznon » .	Zembkowice	Vapeur	1 200	1 200	caustique : 1 250 ; chlorure : 2 550.
Soc. anon. suisse de l'industrie électro-chimique « Volta »	Chèvres	Eau	1 000	500	caustique : 600 chlorure : 1 440.
The Electrolytic Alkali Cº	Middlevich	Vapeur	1 000	N	N

Ces 14 établissements disposent de 13 700 chevaux (vapeur) et de 23 000 chevaux (eau), soit au total de 36 700 chevaux.

La production de six établissements a été de 12 000 tonnes de soude caustique de 26 000 tonnes de chlorure de chaux. Huit établissements n'ont pas communiqué des chiffres.

TABLEAU VI

Fabrication des chlorates

Nom de la société	Localité	Source de la force	Chevaux		Production 1900
			disponibles	utilisés	
Corbin et Cie.	Chedde	Eau	12 000	9 000	4 500
Société d'Electro-chimie	St-Michel de Maurienne	»	4 000	?	?
» » »	Vallorbe	»	3 000	?	N
Superfosfat Fabrik Aktiebolag	Mansboe	»	4 600	N	N
» » »	Alby	»	?	?	?
Consortium f. Elektrochem. Ind.	Golling	»	4 500	?	?
Ges. f. Elektrochem. Ind.	Turgi	»	800	?	?

Trois de ces sociétés seulement ont fourni les chiffres demandés. Dans les autres cas, les données relatives à la force disponible ont été obtenues par une autre voie.

Ces sept établissements disposent de plus de 28 000 chevaux, pour la fabrication de chlorates, et leur production est évaluée, pour 1900, à près de 9 000 tonnes.

TABLEAU VII

FERRO-CHROME ET AUTRES ALLIAGES

Nom de la société	Localité	Source de la force	Chevaux disponibles	Production 1900
Soc. électro-métallurg. française	Le Praz	Eau	12 500	N
Soc. électro-chim. de la Romanche	Livret	»	12 000	?
Acetylen Gas Gesell. Wien	Méran	»	2 400	?
Société d'Electro-chimie	St-Michel	»	4 000	?

Il faut ajouter encore qu'une société italienne, à Darfo, dispose de près de 1 500 chevaux, pour la production d'acier, par le procédé de Stassano, et qu'à Essen, on fabrique du ferro-chrome, par le procédé de Goldschmidt-Vantin.

TABLEAU VIII

FABRICATION DU CARBURE DE CALCIUM

Nom de la société	Localité	Source de la force	Chevaux		Production 1900
			disponibles	utilisés	
Soc. électro-chim. de la Romanche	Livet	Eau	12 000	en voie de construction	—
Bosnische Elektricität Akt. Ges.	Jajce	»	9 200	?	?
Soc. italiana carburo di calcio	Collestatle	»	9 000	?	?
Aktieselskabet-Hafslund	Sarpsborg	»	8 000	?	?
Usines électriques de la Lonza	Gampel	»	7 500	3 500	3 500
Aktieselskabet Karbidindustrie	Sarpsborg	»	7 000	?	1 500
Soc. suisse de l'ind. électro-chim. « Volta »	Vernier	»	7 000	3 000	3 000
Soc. électro chim. du Giffre	Bellegarde	»	6 000	?	?
Acetylene Illuminating Company	Foyers	»	5 000	1 200	1 200
Superfosfat Fabriks Aktiebolag	Mansbœ	»	4 600	N	N
Societa espanola carburos métallicos	Berga	»	4 000	?	?
Schweizerische Ges. f. elektrochem. Ind.	Thusis	»	3 500	2 000	900
Elektrochemische Werke	Rheinfelden	»	3 500	?	?
Società piemontese carburo di calcio	St-Marcel	»	3 000	?	?
Orebro Elektriska Aktiebolag	Orebro	»	3 000	?	?
Soc. niçoise d'électrochimie	Plan-du-Var	»	3 000	?	?
Trollhattans Elektriska Kraf Aktiebolag	Trollhattan	»	2 600	1 600	1 500
Soc. hydro-électrique des Pyrénées	Le Castelet	»	2 400	2 000	?
Allg. Carbid-u. Acetylengesell.	Matrei	»	2 250	2 250	2 250
Hamekoski Aktiebolag Wiborg.	Hamekoski	»	2 000	?	?
Akcyjm Towarzystvo « Elektrycznon »	Zombkowice	Vapeur	1 200	?	?
Compagnie française des carbures	Sechilienne	Eau	1 150	1 055	600
Württemberg Portland Cement Werke	Lauffen	»	500	500	200
Schweiz. Ges. f. elektrochem. Ind.	Luterbach	»	500	?	?
Compagnie de salines du Midi	Salies du Salut	»	300	300	215
The United Alkali Company	Widnes	Gas	N	N	?

Ces 26 usines disposent de 107 000 chevaux (eau), 1 200 chevaux (vapeur), soit au total de 108 200 chevaux.

La production de 13 usines a été de 17 065 tonnes de carbure. Un très grand nombre d'usines à carbure n'ont fourni aucun renseignement.

TABLEAU IX

FORCE TOTALE DE 50 ÉTABLISSEMENTS EUROPÉENS POUR LES INDUSTRIES ÉLECTRO-CHIMIQUES ET ÉLECTRO-MÉTALLURGIQUES.

Pays	Nombre d'établissements	Chevaux disponibles			
		Eau	Vapeur	Gaz	Total
Royaume-Uni	6	5 000	8 600	200	13 800
France	11	54 100	néant	—	54 100
Allemagne	9	4 550	5 340	50	9 940
Suisse	7	25 000	néant	—	25 000
Suède et Norvège	4	25 200	»	—	25 200
Autriche	2	9 218	10	—	9 228
Italie	5	17 850	néant	—	17 850
Russie	4	2 000	2 760	—	4 760
Espagne	2	6 400	néant	—	6 400
Total	50	149 318	16 710	250	166 278

Ce tableau n'indique que le tiers des établissements existant en Europe.

ACTION COMPARÉE DES AFFAIBLISSEURS ET INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU DÉVELOPPATEUR SUR LES RÉSULTATS OBTENUS DANS L'AFFAIBLISSEMENT DES PHOTOTYPES

Par **MM. Lumière** et **Seyewetz**

A la suite de notre publication sur les propriétés curieuses du persulfate d'ammoniaque (1) diverses substances douées de propriétés oxydantes ont été proposées comme affaiblisseurs agissant beaucoup plus sur les parties très opaques du cliché que sur les portions de moindre intensité et permettant ainsi d'affaiblir les clichés manquants de pose et trop développés sans atténuer l'importance des détails des parties les plus transparentes.

Nous citerons parmi ces substances l'eau oxygénée (2), le permanganate de potassium additionné d'acide sulfurique (3) et même le *bichromate de potassium additionné d'acide sulfurique.*

Tout d'abord, indépendamment des résultats que donnent ces substances dans l'affaiblissement des phototypes et que nous indiquerons plus loin, nous avions remarqué que le mode d'action du persulfate d'ammoniaque était sensiblement différent de celui de tous les autres affaiblisseurs de cette catégorie.

Nous avons observé en effet les particularités suivantes :

1° Le persulfate d'ammoniaque agit plus rapidement lorsque le cliché soumis à son action est humide que lorsqu'il est sec.

2° L'action affaiblissante du persulfate d'ammoniaque ne se manifeste qu'au bout d'un temps relativement long, après l'immersion dans le bain ; mais dès que cette action a commencé, elle se continue régulièrement, tandis qu'avec tous les autres affaiblisseurs, même dans le cas du permanganate de potassium additionné d'acide sulfurique, l'action affaiblisante commence presque immédiatement après l'immersion du cliché dans la solution.

3° Les clichés affaiblis au persulfate d'ammoniaque doivent être plongés dans une solution susceptible de détruire l'excès de persulfate d'ammoniaque qui mouille le cliché (solution de sulfite ou de bisulfite alcalin sinon l'action affaiblissante s'exerce encore quelque temps après que le cliché a été retiré du bain, même sous l'eau de lavage. Cette précaution n'est pas nécessaire avec les autres affaiblisseurs, car l'action cesse dès qu'on les retire de la solution pour les laver.

4° Quelle que soit la concentration de la solution de persulfate, le résultat final est constant au point de vue du rapport des intensités entre les parties opaques et les parties transparentes ; seule la rapidité de l'action varie et se trouve d'autant plus diminuée que la solution est plus étendue.

Il n'en est pas de même des autres affaiblisseurs qui donnent des résultats différents suivant qu'ils agissent en solution étendue ou concentrée.

5° Le voile produit par surexposition ou par un développement trop prolongé n'est pas sensiblement atténué par l'action du persulfate d'ammoniaque, tandis qu'il peut être détruit par tous les autres affaiblisseurs.

Ces différences essentielles qui paraissent exister entre le mode d'action du persulfate d'ammoniaque et celui des autres substances affaiblissantes, mêmes celles considérées comme des succédanées du persulfate d'ammoniaque, nous ont fait rechercher le moyen de pouvoir mettre en évidence d'une façon précise les résultats fournis par les divers affaiblisseurs.

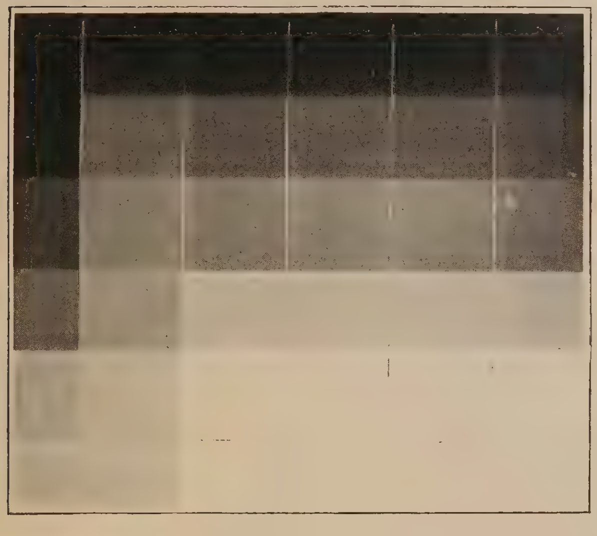
Dans ce but nous avons impressionné une plaque sensible de façon à produire sur celle-ci une série de bandes verticales continues correspondant à des temps de pose croissant, en prenant la précaution de commencer par un temps de pose extrêmement faible.

Nous avons donc ainsi obtenu d'une extrémité à l'autre ds la plaque une échelle d'intensités variées dont le premier terme est très faible et le dernier très intense.

En divisant ensuite cette plaque, dans un sens perpendiculaire aux bandes formant l'échelle, en autant de parties qu'il y avait d'affaiblisseurs à comparer, nous avons pu, en affaiblissant chacune d'elles de façon à ramener l'impression la plus opaque à être la même sur toutes les bandes, juger facilement ainsi par comparaison quel est celui des affaiblisseurs qui attaque

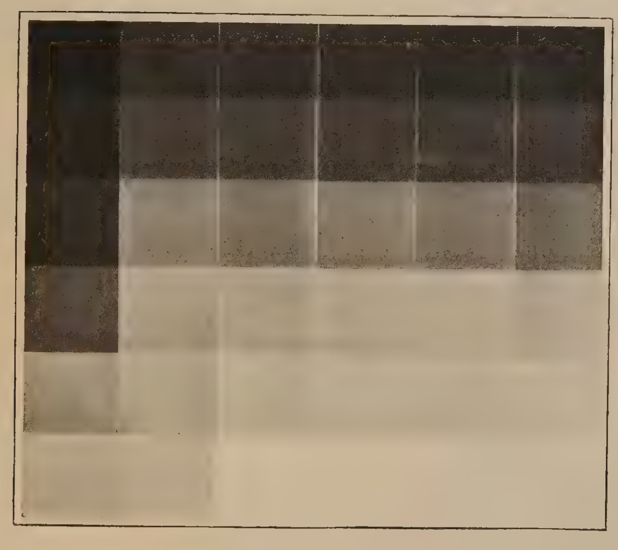
(1) *Bulletin de la Société française de Photographie*, année 1898.
(2) Andresen. — *Photographische Correspondenz*, 1898.
(3) Namias. — *Bulletino della Societa fotografica italiana*, 1899.

DÉVELOPPÉ AU DIAMIDOPHÉNOL



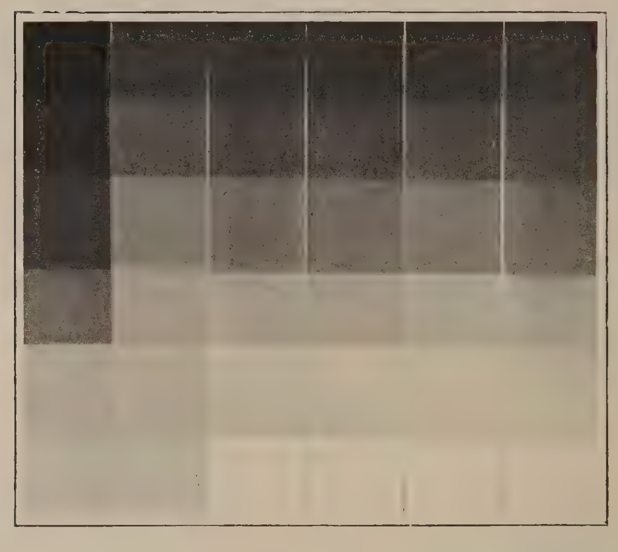
TYPE	Persulfate d'Ammoniaque	Permanganate de Potassium et Acide sulfurique	Sulfate cérique	Ferricyanure et Hyposulfite de Soude	Bichromate de Potassium et Acide sulfurique

DÉVELOPPÉ A L'HYDRAMINE



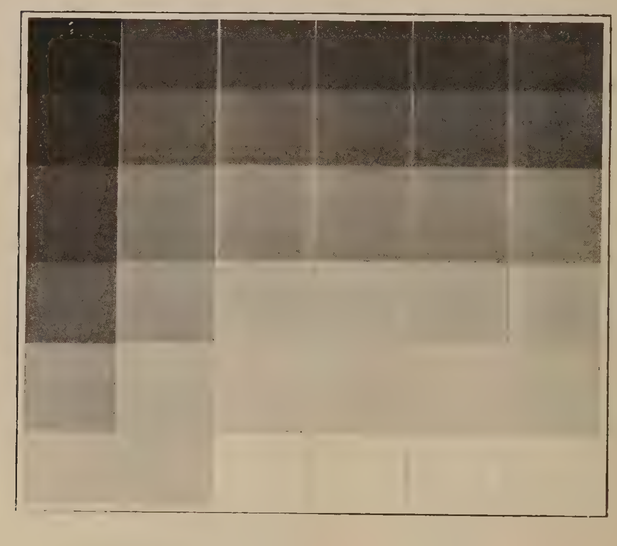
TYPE	Persulfate d'Ammoniaque	Permanganate de Potassium et Acide sulfurique	Sulfate cérique	Ferricyanure et Hyposulfite de Soude	Bichromate de Potassium et Acide sulfurique

DÉVELOPPÉ A LA DIAMIDORÉSORCINE



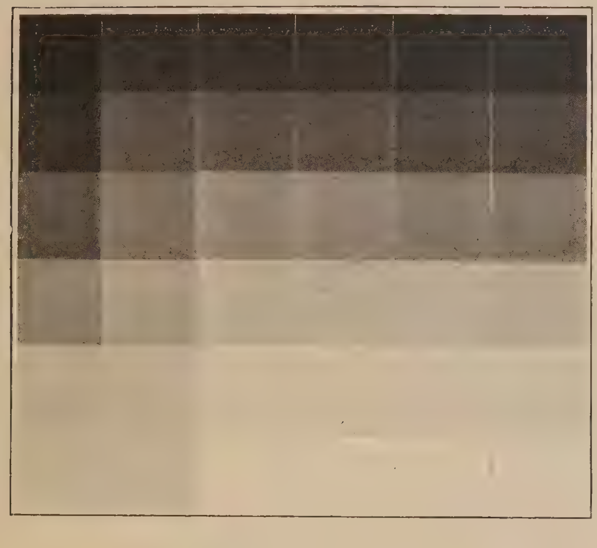
TYPE — Persulfate d'Ammoniaque — Permanganate de Potassium et Acide sulfurique — Sulfate cérique — Ferricyanure et Hyposulfite de Soude — Bichromate de Potassium et Acide sulfurique

DÉVELOPPÉ A L'HYDROQUINONE



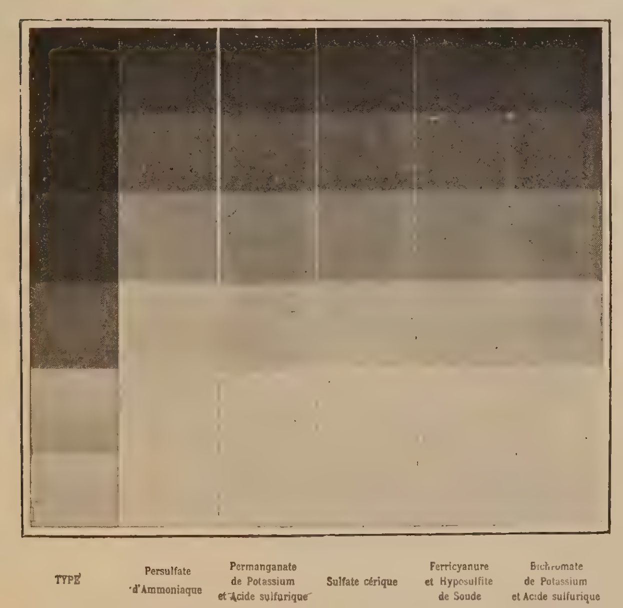
TYPE — Persulfate d'Ammoniaque — Permanganate de Potassium et Acide sulfurique — Sulfate cérique — Ferricyanure et Hyposulfite de Soude — Bichromate de Potassium et Acide sulfurique

DÉVELOPPÉ A L'OXALATE DE FER



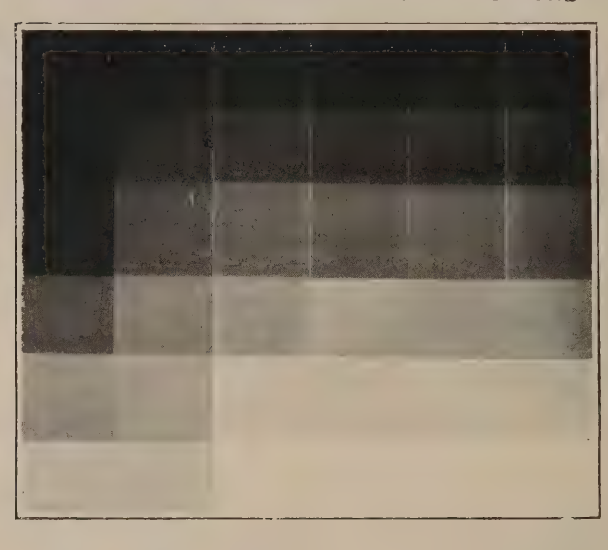
TYPE | Persulfate d'Ammoniaque | Permanganate de Potassium et Acide sulfurique | Sulfate cérique | Ferricyanure et Hyposulfite de Soude | Bichromate de Potassium et Acide sulfurique

DÉVELOPPÉ AU PARAMIDOPHÉNOL



TYPE | Persulfate d'Ammoniaque | Permanganate de Potassium et Acide sulfurique | Sulfate cérique | Ferricyanure et Hyposulfite de Soude | Bichromate de Potassium et Acide sulfurique

DÉVELOPPÉ A L'ACIDE PYROGALLIQUE-ACÉTONE



le moins les parties les plus transparentes des bandes. Nous avons, dans ces conditions, expérimenté les substances suivantes :

Affaiblisseurs	Composition des solutions			
A l'eau oxygénée (1)	Eau oxygénée à 3 volumes			500 cc.
	Acide sulfurique			1 cc.
Au persulfate d'ammoniaque	Solution à 4 %.			
Au permanganate de potassium et à l'acide sulfurique (formule Namias)	Permanganate de potassium			0,50 gr.
	Eau			1000 cc.
	Acide sulfurique			1 cc.
Au sulfate cérique	Solution à 5 %.			
Au ferricyanure de potassium et à l'hyposulfite de soude	Eau	500 cc.	Eau	500 cc.
	Ferricyanure de potassium	5 gr.	Hyposulfite de soude	50 gr.
Au bichromate de potassium et à l'acide sulfurique	Eau			1000 cc.
	Bichromate de potassium			1 gr.
	Acide sulfurique			1 cc.

Les résultats que nous avons obtenus et qui accompagnent la présente note montrent que le *persulfate d'ammoniaque est bien le seul des affaiblisseurs préconisés jusqu'ici, qui, pratiquement, permette d'atténuer l'intensité des parties opaques des clichés sans détruire les faibles impressions.*

Nous avons, en outre, observé que les résultats obtenus avec le persulfate d'ammoniaque peuvent varier suivant la nature du révélateur ayant servi à développer le cliché soumis à l'action de cet affaiblisseur.

Ainsi l'action spéciale du persulfate d'ammoniaque, qui est très marquée lorsque le cliché a été développé au diamidophénol, ou avec la plupart des révélateurs, *se trouve non seulement atténuée mais complètement inversée lorsque le développement a lieu avec le paramidophénol.* Dans ce cas le cliché affaibli au persulfate d'ammoniaque conserve beaucoup moins de détails dans les parties les plus transparentes que s'il a été soumis à l'action des autres affaiblisseurs.

En raison de cette anomalie, nous avons recherché si des clichés développés avec d'autres révélateurs se comporteraient vis-à-vis des affaiblisseurs, et plus particulièrement du persulfate d'ammoniaque, comme ceux développés avec le paramidophénol ; nous avons, dans ce but, expérimenté, indépendamment du diamidophénol et du paramidophénol, les révélateurs suivants :

Diamidorésorcine, hydramine, hydroquinone, acide pyrogallique, acétone, oxalate ferreux.

Tous les clichés développés avec ces révélateurs ont été impressionnés comme nous l'avons dit plus haut, à propos de l'action comparative des divers affaibliseurs.

Les bandes de clichés correspondant à chaque mode de développement ont été affaiblis en ramenant à la même intensité la portion la plus opaque des bandes. Les résultats de ces expériences sont joints à la présente note et montrent que le développateur au paramidophénol paraît être le seul présentant vis-à-vis de l'emploi du persulfate d'ammoniaque la curieuse anomalie que nous signalons plus haut ; tous les autres révélateurs que nous avons expérimentés se comportent à cet égard comme le diamidophénol.

Toutefois on peut constater que c'est dans le cas de phototypes développés avec le dernier ré-révélateur que l'on peut retirer les plus grands avantages de l'emploi du persulfate d'ammoniaque lorsqu'il s'agit d'affaiblir des phototypes manquant de pose et trop développés.

Pour expliquer l'exception que présente le cas du paramidophénol on pouvait supposer que cette substance insolubilisait la gélatine dans les parties les plus opaques et que cette insolubilisation était proportionnelle à l'épaisseur de la couche d'argent réduit par le développateur : phénomène déjà signalé par les clichés développés à l'acide pyrogallique.

Nous avons bien reconnu en effet que le paramidophénol produit, dans les portions les plus opaques, une insolubilisation de la couche inférieure, il est vrai, à celle que fournit l'acide pyrogallique ; mais comme, avec ce dernier, le persulfate d'ammoniaque exerce son effet normal, on ne peut pas attribuer à cette propriété (insolubilisation de la couche), la cause de l'anomalie que présentent les clichés développés au paramidophénol.

Nous nous proposons d'approfondir cette question.

(1) Dans aucun cas l'eau oxygénée, même en solution concentrée et en présence d'une plus grande quantité d'acide, n'a paru avoir d'action affaiblissante.

REVUE DES MATIÈRES COLORANTES NOUVELLES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par **M. Frédéric Reverdin** (1).

L'*Actien-Gesellschaft für Anilin Fabrikation* à Berlin a, depuis notre dernière Revue, présenté à sa clientèle plusieurs matières colorantes bleues, sur lesquelles elle nous donne les renseignements suivants :

Le *Bleu pour laine* 5 *B* est une nouvelle marque de nuance plus verdâtre et plus pure que les marques 2 B et R de la même maison. Elle se fixe sur laine en bain neutre et bouillant, additionné de sel de Glauber et présente surtout de l'intérêt pour la teinture des tissus mi-laine ; elle ne se fixe pas en effet sur le coton et donne sur laine une nuance bleu-pur, très vive ; on peut combiner son emploi pour la teinture de la mi-laine avec celui des matières colorantes substantives.

Les *Bleus Diphène base B* et *base R* sont spécialement destinés à la teinture du coton et des autres fibres végétales ; on les emploie de la manière suivante : on fait une pâte épaisse avec 1 partie de bleu et 2 parties d'eau, à laquelle on ajoute 2 parties d'acide acétique, on laisse macérer ce mélange peu de temps, puis on le dissout dans 25 parties d'eau bouillante. On teint avec cette solution, comme avec les matières colorantes basiques, sur mordant au tannin et à l'émétique en présence de 5 % d'acide acétique à 30 % ; on entre à froid, on ajoute la solution colorante en plusieurs fois, puis on chauffe à 50°, on manœuvre pendant environ une 1/2 heure, on chauffe à l'ébullition, puis on enlève la vapeur et on manœuvre encore environ une 1/2 heure.

Le *Bleu pur Zambèze 4B* donne en teinture directe sur coton une nuance gris bleu sans valeur, mais par diazotation et développement avec le β naphtol il fournit un bleu pur doué de bonnes qualités et présentant de l'intérêt. Les combinaisons avec d'autres développateurs ne sont pas recommandées.

L'*Actien-Gesellschaft für Anilin Fabrikation* a enfin introduit récemment une nouvelle marque de *Noir au Soufre* la marque 2 *B extra* qui fournit une nuance plus bleu-verdâtre que la marque T extra et la complète, pour ainsi dire, au point de vue de l'obtention d'un noir foncé. Cette nouvelle marque s'emploie exactement comme la précédente.

Parmi les nouveautés présentées par les *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et C°*, nous signalerons le *Jaune solide à la lumière 3G* qui se distingue de la marque G précédemment fournie par la même maison, par une nuance plus claire et plus verdâtre. Elle se fixe sur laine en bain acide et résiste très bien à l'action de la lumière.

Le *Violet acide 7B* est un violet de nuance très bleue et doué des propriétés des autres violets acides. On le fixe sur laine en bain additionné de 20 % de sel de Glauber cristallisé et de 5 % d'acide sulfurique.

Le *Bleu brillant pour laine B extra* et le *Bleu pour laine SR extra* donnent, le premier une nuance très pure et brillante, le second une nuance moins pure, mais bon marché. Le bleu brillant se distingue par une solidité relativement bonne au frottement, que ne possèdent pas à un si haut degré les colorants qui donnent des nuances aussi pures, comme le Bleu Victoria par exemple ; cette solidité toutefois ne s'obtient que par une longue et forte ébullition, car si l'on maintient longtemps le bain de teinture au-dessous de la température d'ébullition, le colorant se dépose quelquefois à l'état cristallin et se fixe mal.

Les *Noirs au chrome B et G* se distinguent par une grande solubilité et se fixent en bain nettement acide avec addition de sel de Glauber et d'acide sulfurique. Ces colorants peuvent être employés pour la teinture directe, d'une manière analogue au noir de naphtol 2 B, mais leur principal avantage est de donner, par un traitement subséquent au bichromate de potasse, des nuances qui résistent très bien aux alcalis, aux acides, au soufre et au foulon ; la solidité à la lumière de ces teintures est très remarquable et leurs propriétés d'égalisation les feront apprécier. Parmi les nouveaux colorants pour coton des *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et C°*, nous trouvons les marques R et B du *Bleu noir katigène* qui sont les compléments du noir katigène dont nous avons parlé dans nos précédentes Revues et qui s'employent de la même manière Les nuances seules en diffèrent, la marque R est douée d'une nuance tirant sur le violet, tandis que la marque B donne un noir-bleu foncé qui se rapproche du noir d'aniline.

Le *Noir Pluton F extra* se fixe sur coton en bain additionné de 40 % de sel de Glauber et

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, 1901, p. 486.

1 % de soude calcinée en teignant à l'ébullition pendant une heure. C'est un colorant homogène d'une plus grande concentration que les marques précédentes de noir Pluton et d'une plus grande solidité à la lumière que la marque BS extra.

L'*indigo katigène B*, qui complète la série des couleurs katigènes, est recommandé comme substitut de l'indigo dans la teinture et l'impression du coton. On le fixe comme les autres couleurs katigènes en bain additionné de sulfure de sodium, de carbonate de soude et de sel de Glauber ; le bain doit être court L'indigo katigène B fournit en teinture directe un bleu indigo tirant faiblement sur le vert, un traitement subséquent aux sels métalliques donne des nuances très fleuries et plus rouges Les teintures faites avec l'indigo katigène dépassent comme solidité, à l'exception de la solidité au chlore, celles qui sont faites avec l'indigo même.

On peut teindre aussi avec l'indigo katigène B à la cuve, en employant comme réducteur du sucre de raisin, du glucose, etc.

Les *Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning* fabriquent depuis quelques mois un nouveau colorant, de la série des couleurs à l'acide, qu'ils présentent en deux concentrations, sous le nom de *Fuchsine solide à l'acide G* et *G conc. brevetée*. C'est une matière colorante homogène, égalisant très bien et fournissant des nuances dont la vivacité approche de celle de la fuchsine ou de la fuchsine à l'acide ; elles dépassent ces dernières quant à la solidité. La « fuchsine solide à l'acide G » est destinée à la teinture de la laine. On teint au bouillon en bain additionné de 10 % de sulfate de soude et 4 % d'acide sulfurique ou de 10 % de bisulfate de soude.

Sous le nom de *sel fixateur M*, les « *Farbwerke Hœchst* » offrent à leur clientèle un sel métallique très avantageux pour le développement de leur bleu mélanogène B dont nous avons parlé dans notre précédente Revue. Les teintures développées au sel fixateur M sont de nuance semblable à l'indigo, elles sont plus vives que celles fixées au zinc ou au cadmium, mais n'atteignant pas tout à fait le feu des couleurs développées à l'alun ; la solidité est également bonne. Pour l'emploi la marchandise, teinte de la manière indiquée précédemment avec 4 à 10 kilogrammes de bleu mélanogène pour 100 kilogrammes de coton, est rincée convenablement, puis traitée sur un bain frais préparé avec

3 à 5 kilogrammes de sel fixateur M
2 » d'acide acétique à 30 %

pendant une 1/2 heure à froid et un 1/4 d'heure à 50°, puis bien rincée.

On peut remonter simultanément au moyen de colorants basiques ; à cet effet on manœuvre pendant quelque temps à froid dans le bain préparé avec l'acide acétique et le sel fixateur, on ajoute ensuite la solution du colorant basique en plusieurs fois, puis on chauffe lorsque ce colorant s'est fixé sur le coton.

Pour obtenir des tons très corsés, les fabricants recommandent d'ajouter au sel fixateur 250 à 400 grammes de sulfate de cadmium afin d'obtenir une solidité complète aux acides et au savon bouillant, car sans cette addition il serait nécessaire d'employer une quantité beaucoup plus forte de sel fixateur.

Les *Mélanogènes T et G brevetés*, constituent deux nouvelles marques de colorants noirs au soufre. Ces produits s'appliquent, comme le bleu mélanogène B breveté et le brun thiogène R breveté, sans précaution spéciale, dans n'importe quelles barques ou quels appareils de teinture et selon n'importe quel procédé sans produire d'inégalités ou de plaques bronzées. Ils peuvent être employés de la même manière que les colorants directs et ne nécessitent pas l'emploi du sulfure de sodium pour être fixés. Les fabricants recommandent le mélanogène T breveté pour la production de noirs foncés et le mélanogène G breveté pour celle de noirs bleus sur bourre, canettes, bobines, filés, chaînes et aussi sur pièce.

Pour le filé on monte le bain avec une quantité d'eau égale à 20 fois le poids de la marchandise et pour le tissu avec une quantité d'eau égale à 10 fois, 2 à 3 % de sel de soude, 30 grammes de sel marin ou de sulfate de soude calciné par litre de bain et la quantité nécessaire de colorant, dissoute auparavant On entre à 80-90° et on teint une heure à cette température. Pour les opérations suivantes, on peut se servir du vieux bain auquel on ajoute 2 à 3 grammes de sel de soude et 40 grammes de sel marin par litre. Après teinture, on rince et on fixe à 50-60° sur bain nouveau avec 4 % de sulfate de cuivre ou 4 % de sulfate de nickel ou d'un mélange de sulfate de cuivre et de sulfate de nickel additionné de 2 % d'acide acétique. Un savonnage final rehausse considérablement la beauté de la nuance. On peut aussi nuancer avec les colorants basiques et remonter à l'extrait de campêche.

Parmi les carnets d'échantillons que les *Farbwerke Hœchst* ont présenté dernièrement à leur clientèle, nous signalerons tout spécialement aux teinturiers que cela peut intéresser, celui des « couleurs solides au foulon teintes en un seul bain sur laine en bourre » celui des « couleurs en un seul bain sur imitation d'astrakan en mi-laine » celui des « couleurs mode sur tissu de laine

pour vêtements » ainsi qu'une jolie brochure renfermant de nombreux échantillons teints avec le bleu mélanogène B breveté.

La *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes* offre à l'industrie du papier un nouveau *Jaune pour papier CP* qui présente d'après les fabricants sur les jaunes généralement employés en papeterie les avantages suivants : grande solidité à l'action de l'air et de la lumière, résistance à l'action de la chaleur, facilité de fixation sur la pâte à papier. La pâte fixe en effet jusqu'à 2 % de colorant sans l'intervention d'aucun mordant, ce n'est que pour des nuances très foncées qu'il faut avoir recours à une addition, soit de sel marin, soit de sulfate d'alumine et de savon résineux. Le produit se combine en outre facilement dans la pâte, avec les couleurs diamines ou avec les colorants acides en général.

L'*Ecarlate brillant Diamine S* de la même maison est destiné à la teinture du coton ainsi qu'à celle de la mi-laine, de la mi-soie (soie et coton) et de la laine.

On teint sur coton en présence de 1 % de carbonate de soude calciné et de 5 à 10 % de sulfate de soude calciné pour les nuances claires, et avec le double pour les nuances foncées.

Les nuances obtenues avec ce colorant sont un peu plus solides au lavage que celles obtenues avec les écarlates diamines ; la solidité aux acides est bonne, la nuance n'est pas altérée par l'acide acétique ; les acides minéraux dilués ne la font brunir que légèrement ; au contact du fer chaud la nuance se ternit mais elle revient après refroidissement, enfin elle se laisse facilement ronger par le sel d'étain ou la poudre de zinc.

Sur mi-laine (laine et coton) on teint en bain additionné de 40 grammes de sulfate de soude par litre de bain ; sur mi-soie en bain additionné de savon, de carbonate, de phosphate et sulfate de soude et sur laine en présence de 10 % de sulfate de soude cristallisé et 2 à 4 % d'acide acétique.

La *Catéchine Diamine 3G* est un brun recommandé pour la teinture du coton et de la mi-laine (laine et coton). On fixe ce colorant sur coton en présence de 5 à 10 % de sulfate de soude calciné, pour les nuances claires, et du double pour les nuances foncées. La solidité de la teinture au lavage est bonne, on peut l'augmenter par un traitement ultérieur au sulfate de cuivre et bichromate de potasse.

La solidité à la lumière peut aussi être augmentée par ce même traitement. La « Catéchine Diamine 3G » possède encore l'avantage d'être d'une solubilité excellente et de bien unir, en sorte qu'elle se prête bien à toutes les combinaisons avec d'autres colorants. Elle offre un intérêt particulier pour la teinture des articles mi-laine, parce qu'elle donne des teintes bien égales sur les deux fibres.

La *Manufacture Lyonnaise des matières colorantes* indique dans une petite brochure spéciale, que nous signalons à l'attention des teinturiers, un procédé de *teinture à froid des noirs immédiats* et du *bleu immédiat ;* le fait que ces colorants, dit la brochure, qui ont pris une si grande place dans la teinture du coton peuvent également s'appliquer à froid, est particulièrement intéressant pour les teintureries qui n'ont pas pu adopter les procédés que nous avons recommandés jusqu'ici, parce qu'elles ne disposaient pas de la vapeur nécessaire.

Au sujet du *bleu immédiat C* nous remarquons un carnet renfermant des échantillons teints avec le « Bleu Immédiat C » d'une part et avec l'indigo d'autre part et montrant les solidités comparatives de ces deux produits envers la lessive.

Les teintures présentées dans ce carnet ont été soumises, plusieurs fois de suite, à l'action d'une lessive de ménage énergique, et la comparaison montre à l'évidence que les teintures faites avec le bleu immédiat résistent beaucoup mieux. Ces teintures résistent aussi très bien au frottement et à la lumière, en sorte que les fabricants se croient autorisés à recommander le bleu immédiat C comme un excellent substitut de l'indigo ; ils ajoutent que même dans le cas où l'on est tenu de faire entrer de l'indigo dans la teinture, on peut réaliser une économie notable, tout en augmentant la solidité des teintes, par l'emploi combiné du bleu immédiat avec l'indigo.

La *Manufacture Lyonnaise des matières colorantes* a publié, ces derniers mois, une série de jolis carnets d'échantillons que nous signalons à l'attention des teinturiers Tels sont ceux qui concernent les *Nuances mode sur velours et molesquine*, les *Nuances mode grand teint sur tissus de coton obtenues à l'aide des couleurs immédiates*, les *teintures sur tissus de laine avec effets de ramie* (*Homespun*), les *Tissus mélangés laine et coton teints en pièces*, ainsi que ceux qui renferment en nombreux échantillons les *Nuances sur coton mercérisé en flottes*, les *Nuances solides au foulon sur coton en bourre* et les *Nuances solides au foulon sur laine en bourre.* Tous ces carnets présentés avec un goût parfait, renferment outre les échantillons teints la description des procédés employés pour les obtenir et peuvent être d'un grand secours pour le teinturier à la recherche de telle ou telle nuance, de tel ou tel effet.

Nom commercial	Fabricant	Aspect du produit	Solution aqueuse	Solution aqueuse additionnée			Solution dans l'acide sulfurique concentré
				d'acide chlorhydrique	de lessive de soude	de carbonate de soude	
Jaune lumière solide 3 G	Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer et C°	Poudre jaune	Jaune	Pas de changement	Fonce légèrement	Fonce légèrement	Jaune
Benzo écarlate solide 8 BS	»	Poudre brune	Rouge	Pas de changement, puis léger trouble	Pas de changement, puis léger trouble	Pas de changement, puis léger trouble	Violet bleu
Bleu pour laine brillant B extra	»	Bleue	Bleue	Décolore légèrement	Vire au violet et précipite	Pas de changement	Rouge brun
Bleu pour laine brillant SR extra	»	Violet bronzé	Bleu violet	Vire au vert	Pas de changement, puis décolore	Pas de changement	»
Noir au chrome à l'acide B	»	Brun noir	Rouge violet	Pas de changement	Fonce	Pas de changement	Violet brun
Noir au chrome à l'acide G	»	»	»	»	»	»	»
Noir bleu katigène R	»	Noire	Violet bleu	Décolore, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement	Gris bleu
Ecarlate diamine brillant S	Manufacture Lyonnaise des matières colorantes	Rouge	Rouge jaune	Fonce et brunit	Précipite	Précipite	Bleu
Catéchine diamine 3 G	»	Brune	Brune	Précipite	Rougit légèrement, puis précipite	Pas de changement	Violet
Bleu diphène base B	Actien Gesellschaft für Anilin fabrikation, Berlin	Poudre noire	Violet bleu	Rougit	Décolore, puis précipite	Décolore, puis précipite	Vert
Bleu diphène base R	»	»	»	»	»	»	»
Bleu pour laine 5 B	»	Violette	Bleue	Vert jaune	Pas de changement, puis décolore	Pas de changement	Jaune
Bleu pur Zambèze 4 B	»	Noire	Violet rouge	Rougit	Bleuit et précipite	Brunit et précipite	Bleu vert
Noir au soufre 2 B extra	»	»	Bleu vert	Rougit et décolore	Décolore et précipite	Décolore	Gris bleu

ACTION DU PEROXYDE D'HYDROGÈNE SUR L'OXYDE D'ARGENT

Par MM. Ad. Bæyer et V. Villiger

I (1)

Au cours de l'étude de l'action de l'éthylhydroperoxyde $C^2H^5.O.OH$ sur l'argent métallique, nous nous sommes vus obligés de vérifier par des expériences personnelles, les données contradictoires que nous possédons sur le mode de l'action du peroxyde d'hydrogène non alcoylé sur l'oxyde d'argent.

Thénard (2) avait déjà constaté que le peroxyde d'hydrogène réduisait l'oxyde d'argent à l'état d'argent métallique et que celui-ci décomposait le peroxyde d'hydrogène catalytiquement sans se modifier lui-même. Etant donné que l'argent métallique agit très violemment même sur une solution étendue de peroxyde d'hydrogène, il est évident que la totalité d'oxyde d'argent ne peut être réduite que lorsque le peroxyde d hydrogène se trouve en excès et que l oxyde d'argent ne se recouvre pas d'un enduit d'argent métallique.

En ce qui concerne la quantité d'oxygène dégagée, il résulte des observations de Thénard que l'oxyde d'argent doit, en toute circonstance, dégager plus d'oxygène que n'en fournit le peroxyde d'hydrogène en se décomposant catalytiquement, vu que chaque molécule de peroxyde d'hydrogène met en liberté, en agissant sur 1 molécule d'oxyde d'argent, deux fois autant d'oxygène que le peroxyde d'hydrogène seul :

$$Ag^2O + H^2O^2 = Ag + O^2 + H^2O$$
$$Ag + H^2O^2 = Ag + O + H^2O.$$

La théorie de Thénard peut donc être résumée comme suit :

1° Le peroxyde d'hydrogène et l'oxyde d'argent dégagent en toute circonstance, plus d'oxygène que n'en dégage le peroxyde d'hydrogène seul en se décomposant catalytiquement.

2° Lorsque le peroxyde d'hydrogène se trouve en excès et qu'il n'y a pas d'obstacle mécanique à la réaction, la totalité de l'oxyde d argent est réduite à l'état métallique.

En se basant sur de nouvelles expériences, M Berthelot (3) a énoncé une hypothèse suivant laquelle le peroxyde d'hydrogène, suffisamment étendu (pour éviter toute élévation locale de température), dégage, au contact de l oxyde d'argent, exactement autant d'oxygène qu'il peut en fournir seul en se décomposant catalytiquement Il s'ensuit que l'oxygène de l'oxyde d'argent doit rester entièrement combiné à l'argent. Mais la distribution de ces deux éléments a été modifiée : sous l'influence du peroxyde d'hydrogène, l'oxyde d'argent s'est transformé en un mélange d'argent métallique et d'un oxyde suroxygéné, le sesquioxyde, lequel dégage son excédent d'oxygène sous l'action des acides :

$$3\,Ag^2O = Ag^4O^3 + Ag^2.$$

Cette réaction s'étend à toute la masse de l'oxyde d'argent lorsqu'il y a au moins une molécule de peroxyde d hydrogène en présence. Si ce n'est pas le cas, il reste de l'oxyde d'argent non décomposé. Dans tous les cas, la totalité du peroxyde d'hydrogène se décompose d'après l'équation :

$$3\,H^2O^2 + 3\,Ag^2O = O^3 + Ag^4O^3 + Ag^2 + 3\,H^2O.$$

Les expériences que nous avons instituées et que nous décrivons plus loin, ont complètement confirmé la manière de voir de Thénard, tandis qu'il nous a été impossible de concilier les résultats obtenus avec l'hypothèse de M. Berthelot.

Partie expérimentale

Pour les expériences qui suivent, nous nous sommes servis du peroxyde d'hydrogène pur de Merck. La solution employée était à peu près aussi étendue que celle employée par M. Berthelot. Celui-ci a fait une série d'expériences avec une solution de peroxyde d'hydrogène, dont 50 centimètres cubes ont dégagé 122 centimètres cubes d'oxygène ; la nôtre devait fournir, à juger par les résultats du titrage, 124,7 cc. d'oxygène. Le nitrate d'argent a été précipité par une lessive de soude fraîchement préparée au moyen de sodium métallique et l'oxyde d'argent obtenu a été lavé une vingtaine de fois par décantation.

Première thèse de la théorie de Thénard. — *Le peroxyde d'hydrogène et l'oxyde d'argent dégagent, en toute circonstance, plus d'oxygène que n'en dégage le peroxyde d'hydrogène seul en se décomposant catalytiquement.*

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1901, p. 749.
(2) *Ann. de chim. et de phys.*, IX, p. 96 (1818). — (3) Comptes rendus, t. XC, p. 572.

Expérience préliminaire

Nous avons d'abord cherché à vérifier premièrement, si, en se décomposant catalytiquement, le peroxyde d'hydrogène dégageait autant d'oxygène que comportait sa teneur en oxygène actif, déterminée par titrage, et deuxièmement, si le platine spongieux et l'argent métallique exerçaient sur le peroxyde d'hydrogène la même action catalysante.

Deux ballons de 150 centimètres cubes de capacité, l'un contenant 0,6 gr. de platine spongieux fraîchement préparé, l'autre 1 gramme d'argent moléculaire, ont été placés au bain d'eau, dont la température n'a varié que de 1 degré au cours de l'expérience. A l'aide d'entonnoirs à robinet, on a laissé couler dans chaque ballon 50 centimètres cubes de peroxyde d'hydrogène et on a rincé les entonnoirs avec 10 centimètres cubes d'eau Dans le ballon contenant le platine spongieux le dégagement de gaz a été, au début, un peu plus énergique, mais au bout de 3 heures, le volume d'oxygène était le même dans les deux cas et s'élevait à 134 centimètres cubes. En agitant pendant 5 minutes, le volume d'oxygène dégagé s'est accru de 5 centimètres cubes dans le premier cas (platine) et de 7 dans le second (argent). Après réduction à 0° et 760 millimètres, les nombres suivants ont été obtenus :

Pt.	121,1 cc. d'oxygène.	Théorie ; 124,7 cc. d'oxygène
Ag.	123,8 cc. »	

Il résulte de cette expérience : 1° Que les substances catalysantes mettent en liberté l'oxygène du peroxyde d'hydrogène en quantité qui correspond à la théorie; 2° que le platine spongieux et l'argent moléculaire se comportent à peu près de la même manière et 3° que l'oxygène se trouve encore après 3 heures en partie à l'état de solution sursaturée, malgré la présence de corps pulvérulents.

Première expérience

Pour vérifier l'assertion de M. Berthelot, suivant laquelle l'oxyde d'argent dégage du peroxyde d'hydrogène autant d'oxygène que toute autre substance catalysante, nous avons introduit dans l'un des ballons 0,6 gr. de platine spongieux, dans l'autre 3 grammes d'oxyde d'argent lavé, et ajouté 50 centimètres cubes de la solution de peroxyde d'hydrogène dans chacun. Dans le ballon contenant l'oxyde d'argent, le dégagement d'oxygène a été beaucoup plus rapide que dans l'autre.

Au bout d'une demi-heure, la différence entre les volumes d'oxygène était moins considérable, mais le gaz dégagé sous l'action de l'oxyde d'argent occupait toujours un volume plus grand. Combien est grande la quantité d'oxygène retenue dans l'eau par suite de la sursaturation, on peut le voir par le fait que le ballon contenant le platine spongieux a fourni encore 50 centimètres cubes d'oxygène après avoir été agité pendant 20 minutes. Dans les mêmes conditions, le ballon chargé d'oxyde d'argent a dégagé un surplus de 20 centimètres cubes d'oxygène. Comme le peroxyde d'hydrogène est décomposé par l'oxyde d'argent presque instantanément, on peut en tirer la conclusion que, dans les deux cas, l'oxygène a été retenu dans le liquide par suite de la sursaturation.

Si l'on se rappelle que, dans cette expérience, le liquide renfermait de l'argent pulvérulent et du platine spongieux, on ne trouvera rien de surprenant à ce que l'action du peroxyde d'hydrogène sur le permanganate de potasse en solution fortement acide donne lieu à la formation de solutions très sursaturées d'oxygène. M. Berthelot (1) considère cette sursaturation comme une « sursaturation chimique ». Etant donné que, dans le cas qui nous occupe, il se forme une solution sursaturée d'oxygène sous l'influence du platine spongieux qui devrait précisément supprimer la sursaturation chimique, il faudrait admettre, d'après M. Berthelot, que des solutions d'oxygène, qui se forment dans des conditions analogues et qui se comportent d'une manière analogue, sont saturées, tantôt chimiquement, tantôt physiquement, ce qui paraît peu vraisemblable.

L'expérience a donné les résultats suivants :

Pt.	120,5 cc. d'oxygène.	Théorie : 124,7 cc. d'oxygène
Ag^2O.	142,9 cc. »	

L'oxyde d'argent a donc mis en liberté 22,6 cc. d'oxygène de plus que le platine spongieux, et 18,2 cc. d'oxygène de plus que le peroxyde d'hydrogène ne devait fournir d'après sa teneur en oxygène actif.

M. Berthelot affirme que, dans cette expérience, on obtient exactement autant d'oxygène que le peroxyde d'hydrogène peut fournir en se décomposant catalytiquement. En traitant le contenu du ballon par l'acide sulfurique étendu et faisant bouillir le mélange, il a obtenu un volume d'oxygène qui représentait le tiers du volume obtenu en premier lieu. Il a admis que cette nouvelle quantité d'oxygène provenait du sesquioxyde d'argent, tandis que, d'après les résultats de notre expérience, l'oxygène se trouvait à l'état de solution sursaturée dans l'eau vu que le dépôt d'argent traité par l'acide sulfurique, après décantation préalable du liquide, ne dégageait point d'oxygène.

(1) Comptes rendus, t. CXXXI, p. 637 (1900).

Lorsqu'on traite avec précaution l'oxyde d'argent bien lavé par le peroxyde d'hydrogène, on constate que l'oxyde d'argent se recouvre d'une couche d'argent métallique brillant, tandis que le reste de l'oxyde garde sa couleur foncée.

Ce phénomène est, évidemment, dû à ce que l'argent réduit décompose catalytiquement le peroxyde d'hydrogène et l'empêche d'agir sur les couches profondes de l'oxyde d'argent.

Il en résulte que lorsqu'on agite le ballon après l'addition du peroxyde d'hydrogène, ou mieux encore, lorsqu'on ajoute le peroxyde d'hydrogène goutte à goutte, en agitant le mélange, la quantité d'oxyde d'argent décomposée doit être plus grande. Si l'on a soin d'empêcher l'oxyde d'argent de se recouvrir d'un enduit d'argent métallique qui le protège contre l'action du peroxyde d'hydrogène, la totalité de l'oxyde employé peut être décomposée. C'est ce qui arrive lorsqu'on broie le mélange mécaniquement. Toutes ces prévisions ont été confirmées par l'expérience.

Deuxième expérience

Nous avons institué trois expériences parallèles :

I. — Le peroxyde d'hydrogène en quantité équivalente a été ajouté en une seule fois à l'oxyde d'argent.

II. — Le peroxyde d'hydrogène en quantité équivalente a été ajouté à l'oxyde d'argent peu à peu et en agitant le mélange.

III. — Un équivalent de peroxyde d'hydrogène a été ajouté à 1/5 d'équivalent d'oxyde d'argent dans des conditions identiques à celles de l'expérience II.

Dans les trois expériences, on a agité les mélanges pendant 20 minutes pour rendre complet le dégagement de gaz.

	I	II	III
Teneur en oxygène de H^2O^2	124,7 cc.	124,7 cc.	124,7 cc.
Teneur en oxygène de Ag^2O	125,1 »	125,1 »	25,0 »
Total	249,8 cc.	249,8 cc.	149,7 cc.
Oxygène dégagé	150,8 »	185,2 »	145,0 »
Oxygène fourni par Ag^2O	26,1 »	60,5 »	20,3 »

Ces résultats montrent que, dans la troisième expérience, dans laquelle il y avait du peroxyde d'hydrogène en excès, la presque totalité de l'oxyde d'argent a servi à oxyder le peroxyde d'hydrogène, tandis que, dans la première expérience, le cinquième seulement de l'oxyde d'argent a été décomposé. Dans la deuxième expérience, la moitié de l'oxygène contenu dans l'oxyde d'argent a été mise en liberté, parce que le peroxyde d'hydrogène a été ajouté goutte à goutte et que le mélange a été agité.

Ce résultat fournit une preuve éclatante à l'appui de notre manière de voir, suivant laquelle l'action du peroxyde d'hydrogène sur l'oxyde d'argent a lieu d'après l'équation :

$$H^2O^2 + Ag^2O = Ag^2 + O^2 + H^2O.$$

Cette équation n'est modifiée que par la décomposition d'une portion du peroxyde d'hydrogène sous l'influence catalytique de l'argent métallique.

Enfin, pour faire la preuve presque superflue de ce que l'oxyde d'argent se réduit entièrement au contact intime du peroxyde d'hydrogène, nous avons institué l'expérience suivante.

Troisième expérience

Dans une capsule refroidie à la glace, on a broyé 1 molécule d'oxyde d'argent avec 5 molécules de peroxyde d'hydrogène, ajouté goutte à goutte, le précipité a été bouilli avec une solution à 10 $^0/_0$ d'acide sulfurique et dans la portion filtrée, l'argent a été dosé à l'état de chlorure d'argent. Trouvé : 0,4595 gr. d'argent non dissous et 0,0020 gr. AgCl. Pratiquement, la totalité de l'oxyde d'argent a été réduite.

Deuxième thèse de la théorie de Thénard. — *Lorsque le peroxyde d'hydrogène se trouve en excès et qu'il n'y a pas d'obstacle mécanique à la réaction, la totalité de l'oxyde d'argent est réduite à l'état métallique.*

Les résultats de la troisième expérience, joints à l'observation que les quantités d'oxygène dégagées par l'oxyde d'argent dépendent entièrement des circonstances extérieures, montrent que la deuxième partie de la théorie de Thénard est aussi exacte.

Le sesquioxyde d'argent de Berthelot

L'oxyde d'argent pur et bien lavé ne donne jamais les flocons noirs que M. Berthelot considère, avec l'argent métallique, comme résultant de l'action du peroxyde d'hydrogène sur l'oxyde d'argent. Ces flocons ne se forment qu'en présence d'alcali. D'après M. Berthelot, ils seraient formés par un sesquioxyde d'argent qui, sous l'action de l'acide sulfurique, se décomposerait suivant l'équation :

$$Ag^4O^3 + 2\,SO^4H^2 = 2\,SO^4Ag^2 + O + 2\,H^2O.$$

Quatrième expérience

Pour vérifier cette assertion de M. Berthelot, nous avons préparé le précipité noir exactement d'après les indications de M. Berthelot, en ajoutant de la soude caustique à un mélange de nitrate d'argent et de peroxyde d'hydrogène, dans lequel l'oxyde d'argent et le peroxyde d'hydrogène se trouvaient dans le rapport de 1 : 5. Le précipité a été lavé à l'eau préalablement bouillie et refroidie à 0° et introduit dans l'appareil à dégagement de gaz. L'appareil a été entièrement rempli d'une solution préalablement bouillie d'acide sulfurique (1 : 5) et le tout a été porté à l'ébullition. Nous avons employé 7,33 gr. de nitrate d'argent et 50,8 centimètres cubes de peroxyde d'hydrogène à 0,721 %.

Obtenu : 1,55 cc. de gaz, tandis que, d'après les indications de M. Berthelot, nous aurions dû obtenir 80,35 cc. Le gaz dégagé était formé par 0,5 cc. d'oxygène, 0,4 cc. d'acide carbonique et de 0,65 cc. d'azote. Il n'y a donc, pour ainsi dire, pas eu de dégagement d'oxygène.

Les recherches qui précèdent ont, par conséquent, complètement confirmé les données de Thénard, relatives à l'action du peroxyde d'hydrogène sur l'oxyde d argent, tandis que nos expériences ne concordent avec les observations de M. Berthelot, ni quant au volume d'oxygène dégagé, ni quant à la formation de sesquioxyde d'argent.

II (1)

Entre M. Berthelot et nous, une discussion scientifique s'est engagée au sujet du mécanisme de l'action du peroxyde d'hydrogène sur l'oxyde d'argent. M. Berthelot (2) a résumé, dans une nouvelle note, les résultats des expériences qu'il avait faites, il y a vingt ans (3), sur le même sujet. Il dit :

« J'ai établi, par des expériences et des mesures précises, que la décomposition de l'eau oxygénée par l'oxyde d'argent, dans les conditions ordinaires, dégage un volume d'oxygène précisément égal à celui que peut fournir l'eau oxygénée. Un tiers de l'argent devient libre, tandis que les deux autres tiers constituent un sesquioxyde d'argent, soluble dans l'acide sulfurique étendu, ce qui permet d'en séparer l'argent métallique :

$$3\,H^2O^2 + 3\,Ag^2O = 3\,H^2O + 3\,O + 3\,Ag^4O^3 + Ag^2. »$$

M. Berthelot complète les données acquises antérieurement en constatant que l'oxyde d'argent, lorsqu'il se trouve en excès, peut aussi dégager de l'oxygène, de telle sorte que l on obtient alors plus d'oxygène qu'il n'en correspond au peroxyde d'hydrogène. Ce n'est qu'en solution très étendue que le dégagement d'oxygène n'aurait pas lieu.

En répétant ses expériences, nous (4) avons trouvé que l'action du peroxyde d'hydrogène sur l'oxyde d'argent ne donne lieu à la formation d'aucun produit qui soit plus riche en oxygène que l'oxyde d'argent. Lorsqu'on emploie des solutions très étendues de peroxyde d'hydrogène, la réaction s'effectue comme l'avait déjà indiqué Thenard. L'oxyde d'argent est réduit, et l'argent métallique formé décompose catalytiquement le peroxyde d'hydrogène en excès. Contrairement à ce qu'affirme M. Berthelot, le dégagement d'oxygène ne cesse pas, lorsque la quantité de gaz, mis en liberté, a atteint celle qui correspond au peroxyde d'hydrogène, mais subsiste, en devenant de plus en plus lent, pendant des heures.

Nous avons constaté que la décomposition du peroxyde d'hydrogène s'effectuait en peu de temps et que le dégagement lent d'oxygène était dû à l'état de sursaturation du liquide.

Dans une réplique, M. Berthelot (5) a quelque peu modifié sa théorie et a énoncé l'avis que la réaction s'effectuait en trois phases :

Première phase : Il se forme un sel argentique très instable du peroxyde d'hydrogène, Ag^2O^2.

Deuxième phase : Le sel se décompose avec dégagement d'oxygène en laissant un mélange d'argent métallique et de sesquioxyde d'argent d'après les équations suivantes :

$$Ag^2O^2 = Ag^2O + O$$

$$Ag^2O^2 + Ag^2O = Ag^4O^3.$$

La décomposition du peroxyde d'hydrogène par l'oxyde d'argent correspond donc, en définitive, à l'équation suivante :

$$3\,Ag^2O + 3\,H^2O^2 = Ag^4O^3 + Ag^2 + O^3 + 3\,H^2O.$$

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1901, p. 2769.
(2) *Ann. chim. phys.* [7], t XII, p. 217 (1897). — (3) Comptes rendus, t. XC, p. 572 (1880).
(4) Voir la note précédente. — (5) Comptes rendus, t. CXXXII, p. 897.

Cette phase serait réalisée en quelques minutes et se caractériserait par une stabilité plus grande que celle de la phase précédente.

Troisième phase : Au bout de trois heures, ou même avant, surviendrait l'état que nous avons observé, c'est-à-dire, le produit de la réaction ne contiendrait que de l'argent métallique et de l'oxyde d'argent.

On voit que M. Berthelot a modifié ses indications sur deux points essentiels. D'après sa première publication, le sesquioxyde d'argent serait stable à l'état humide. Il disait alors (p. 575) : « Séché, même à froid dans une cloche, au-dessus d'un vase rempli d'acide sulfurique, le sesquioxyde d'argent perd peu à peu son oxygène excédant. Il semble dès lors que ce soit un hydrate et que l'oxyde même soit incapable d'exister à l'état anhydre » A présent, le sesquioxyde d'argent se décomposerait à froid sous l'eau en trois heures ou moins.

M. Berthelot a encore affirmé que le dégagement d'oxygène cessait lorsque la quantité de gaz mise en liberté correspondait à celle contenue dans le peroxyde d'hydrogène ; aujourd'hui il constate que le dégagement lent de gaz peut durer pendant des heures.

Il ressort de la dernière publication de M. Berthelot que, abstraction faite de l'existence hypothétique du peroxyde d argent Ag^2O^2 dont nous ne voulons pas nous occuper en ce moment, il ne subsiste entre lui et nous qu'un seul différend, relatif à des faits, et qui peut par conséquent être réglé par l'expérience. Ce différend a trait à la cause du dégagement lent d'oxygène qui peut durer pendant des heures et qui se produit à la suite du premier dégagement tumultueux de gaz. M. Berthelot l'attribue à la décomposition lente du sesquioxyde d'argent ; quant à nous, nous n'y voyons que le dégagement d'une solution sursaturée d oxygène déjà formé. Nous avons montré que le précipité d'argent préparé exactement d après les indications de M. Berthelot ne dégage pas d'oxygène, étant chauffé avec l'acide sulfurique. Mais comme M. Berthelot est d'avis que notre expérience ne prouverait rien parce que nous aurions opéré trop lentement (ce qui d ailleurs, n'est pas le cas) et que, pour cette raison, nous aurions eu entre les mains le précipité qui correspond à la troisième phase, nous avons répété l'expérience en cherchant à opérer exactement d'après ses indications. Il a mis moins d'un quart d'heure à faire son expérience, nous, nous l'avons terminée en 7 minutes 1/2, mais pas plus qu'avant, nous n'avons pu constater un dégagement d'oxygène.

Nouvelle expérience de M. Berthelot

M. Berthelot a employé 12,5 cc. de peroxyde d'hydrogène qui pouvaient dégager 30.2 cc. d'oxygène. Il a versé rapidement ce liquide dans un mélange préparé d'avance de $AzO^3Ag + NaOH$ en solution étendue (expérience A).

Au bout de 5 minutes, il s'est dégagé 31 centimètres cubes de gaz. Il a ensuite recueilli, aussi rapidement que possible le précipité sur un filtre et l'a lavé avec une petite quantité d'eau froide. Toute l'opération a pris moins d'un quart d'heure. La portion filtrée d'une part et le précipité avec son filtre humide, d'autre part, ont été introduits dans deux tubes, traités par de l'eau et un excès d'acide sulfurique et les tubes ont été chauffées.

La portion filtrée a dégagé 2,3 cc de gaz ou, après déduction de 1 centimètre cube qui représente la teneur en air du liquide, 1,3 cc. Le précipité avec son filtre a fourni 5 centimètres cubes de gaz D'après Berthelot, le précipité aurait dû en dégager 10 centimètres cubes. Il explique la différence par des pertes inévitables.

Notre expérience

Nous avons employé une solution de peroxyde d'hydrogène de même concentration. Le peroxyde d'hydrogène de M. Berthelot dégageait 2,4 volumes d'oxygène, le nôtre 2,6 volumes. Par contre, nous avons employé des quantités beaucoup plus grandes de peroxyde que M. Berthelot, attendu que, en raison de la grandeur relative de l'erreur d'expérience, les résultats qu'il a obtenus n'étaient pas à l'abri de toute objection.

16,04 gr. de nitrate d'argent ont été dissous dans 150 centimètres cubes d'eau et, après refroidissement par la glace, la solution a été traitée par une quantité exactement équivalente d'une lessive de soude préparée au moyen de sodium métallique et absolument exempte d'acide carbonique. Le mélange a été additionné de 200 centimètres cubes d'une solution, refroidie par la glace, de peroxyde d'hydrogène contenant 0,802 gr H^2O^2 dans 100 centimètres cubes. Le peroxyde d'hydrogène employé était le produit pur et exempt d'acide fourni par la fabrique Merck. Les trois substances ont donc été mises en réaction dans le rapport de :

$$2\,AgAzO^3 + 2\,NaOH + H^2O^2.$$

Par l'addition de la solution de peroxyde d'hydrogène au mélange de nitrate d'argent et de soude, il s'est produit un vif dégagement de gaz et il s'est formé un précipité noir qui a été rapidement filtré à la trompe, lavé à plusieurs reprises avec de l'eau glacée préalablement bouillie et refroidie dans le vide, détaché autant que possible du filtre et introduit dans un petit ballon. En

traitant le précipité par deux fois la quantité nécessaire d'acide sulfurique — 56 centimètres cubes d'acide étendu de 1 : 5 exempt d'air et refroidi — nous n'avons pu constater le moindre dégagement de gaz. Le ballon a ensuite été rempli d'eau exempte d'air, un tube de dégagement rempli de la même eau y a été adapté et le contenu a été bouilli jusqu'à ce qu'il n'y eût plus de dégagement de gaz. On a recueilli en tout 3,75 cc. de gaz formé par 0,35 cc. d'acide carbonique. 0,45 cc. d'oxygène et 2,45 cc. d'azote Ce gaz provenait évidemment de la cuve à eau. car il possédait la composition de l'air dissous dans l'eau. Malheureusement nous avons négligé d employer de l'eau exempte d'air pour recueillir le gaz. Mais pour le cas qui nous occupe, cette erreur n'a aucune importance, vu que, d'après la théorie de Berthelot, nous aurions dû recueillir 175 centimètres cubes d'oxygène, alors que nous n'en avons recueilli que 1 centimètre cube.

Cette expérience, qui a été exécutée exactement d'après les indications de M. Berthelot, montre d'une façon frappante que le dégagement lent, qui suit le premier dégagement tumultueux de gaz, n'est pas dû à la décomposition graduelle d'un sesquioxyde d'argent et que le précipité d'argent ne contient point de produit ayant cette composition.

Nous sommes donc forcés d'admettre que les observations de M. Berthelot étaient entachées d'erreurs.

M. Berthelot ne mentionne nulle part que sa lessive de soude fût exempte d'acide carbonique ; de même, il ne dit pas s'il s'est assuré de l'absence d'acide carbonique dans le gaz recueilli. Il ne paraît donc pas impossible que son oxyde d'argent fût souillé de carbonate d'argent.

Comme la manière dont celui-ci se comporte avec le peroxyde d'hydrogène n'a pas encore été étudiée jusqu'à présent, nous avons l'expérience suivante :

Expérience

Lorsqu'on ajoute du peroxyde d'hydrogène à une solution de nitrate d'argent et que l'on traite le mélange par une solution de carbonate ou de bicarbonate de soude, il se forme un précipité blanc de carbonate d'argent qui, au bout, de quelques instants commence à se décomposer avec formation de flocons noirs et dégagement tumultueux de gaz. Dès le premier moment le gaz contient à côté d'acide carbonique, des quantités considérables d'oxygène, un phénomène qui ne milite pas beaucoup en faveur de la supposition qu'il se forme en premier lieu un composé Ag^2O^2 stable ne fût ce que pendant un moment. Le précipité noir renferme du carbonate d'argent qui, en raison de la formation d'un dépôt superficiel d'argent métallique, se trouve soustrait à l'action du peroxyde d'hydrogène. Naturellement, ce précipité dégage de l'acide carbonique lorsqu'il est traité par un acide

Ce que M. Berthelot avait pris pour un mélange d'argent métallique et de sesquioxyde d'argent, pouvait bien être un mélange d'argent et de carbonate d'argent et devait dégager un gaz sous l'action de l'acide sulfurique. Toutefois, cette supposition est en contradiction avec l'observation relatée dans le premier travail de M. Berthelot, à savoir : que le sesquioxyde d'argent perdrait par la dessiccation son excédent d'oxygène. Nous ne sommes pas à même d'expliquer cette contradiction.

En ce qui concerne la nouvelle expérience de M. Berthelot, nous croyons que la manière dont il a traité la portion filtrée prête le flanc à des objections. Il s'était proposé de résoudre par l'expérience la question de savoir si, suivant notre théorie, l'oxygène se trouvait à l'état de solution sursaturée. Le liquide mesurait 40 à 50 centimètres cubes et le volume d'oxygène qui y était dissous devait s'élever, d'après nos expériences, à 15 centimètres cubes environ.

Pour voir si c'est le cas, M. Berthelot a filtré le liquide pour séparer le précipité et, n'ayant obtenu que 1 centimètre cube de gaz, il conclut à la fausseté de notre théorie.

Dans cette expérience, il n'a pas tenu compte de ce que l'état de sursaturation d'un liquide par un gaz peu soluble doit nécessairement disparaître lors de la filtration et le gaz doit être presque entièrement mis en liberté.

M Berthelot a placé dans un tube, avec le filtre, le précipité qui, d'après lui, devait dégager 10 centimetres cubes d'oxygène. Il n'a obtenu que 5 centimètres cubes et malgré cela il n'a pas vérifié, si le gaz recueilli était réellement de l'oxygène, et non un mélange d'acide carbonique et d'air. L'acide carbonique pouvait provenir du carbonate contenu dans la soude caustique employée et l'air pouvait provenir des pores et des plis du filtre.

En définitive, nous arrivons à la conclusion que M. Berthelot n'a réussi, ni dans sa première, ni dans sa seconde publication, à fournir une preuve décisive à l'appui de son hypothèse, suivant laquelle l'action du peroxyde d'hydrogène sur l'oxyde d'argent donne lieu à la formation d'un oxyde d'argent suroxygéné et susceptible de dégager de l'oxygène sans l'action de l'acide sulfurique.

RÉACTIONS DU PRUSSIATE ROUGE ET DES CHLORATES SOLUBLES SUR LES SELS DU CHROME

Par **M. G. Saget**.

M. Jeanmaire a observé que le prussiate rouge, en quantités minimes, décomposait des quantités relativement considérables de chlorate de potasse ou de soude.

M. Prud'homme a constaté que la décomposition, si nette à l'ébullition, se produisait à la température ordinaire : ainsi, un échantillon de bleu cuvé clair est décoloré en moins de 24 heures, par une solution froide de 100 grammes de chlorate de soude et 10 grammes cyanure rouge dans 1000 grammes eau (*Monit. Scient.*, 1890, page 901).

Le chlorate de chrome seul, soumis à une ébullition prolongée, se décompose en donnant de l'acide chromique ; mais la réaction est très lente. En présence de prussiate rouge, la réaction est beaucoup plus rapide.

En faisant bouillir ensemble, pendant une heure, une molécule de prussiate rouge, une molécule de chlorate de soude et une molécule de sulfate de chrome, en solution aqueuse, la liqueur, de verte qu'elle était avant l'ébullition, devient d'un vert bleu intense et laisse déposer, par refroidissement, un précipité de bleu de Prusse.

La liqueur filtrée analysée renferme de l'acide chromique, des chlorures, un excès de ferri-cyanure et un sel ferrique : le ferro-cyanure produit s'est précipité à l'état de bleu de Prusse.

Si on prend 1/10 de molécule de prussiate rouge au lieu d'une molécule entière, pour une molécule de chacun des autres corps, la liqueur devient olive au bout d'une demi-heure d'ébullition, et olive foncé au bout d'une heure.

Par refroidissement et repos, il se forme un léger dépôt verdâtre ; la liqueur renferme un excès de sel de chrome, un sel ferrique, des chlorures, de l'acide chromique, mais ne renferme plus de cyanure rouge.

En employant une demi-molécule de ferri-cyanure, les mêmes réactions se produisent, en même temps qu'un précipité d'un beau bleu verdâtre formé de bleu de prusse et d'oxyde de chrome se dépose par le repos de la solution après une heure d'ébullition.

L'oxyde de chrome précipité, et en pâte, se transforme aussi en acide chromique par une ébullition prolongée dans le mélange oxydant de prussiate rouge et de chlorate de soude.

A froid la réaction se fait lentement.

Si pour une molécule de prussiate rouge et une molécule de chlorate de soude, on emploie une demi-molécule d'oxyde de chrome en pâte, il se dépose, après une heure d'ébullition, un précipité brun d'oxyde ferrique coloré légèrement par un excès d'oxyde de chrome non transformé. La liqueur filtrée renferme de l'acide chromique avec un excès de chlorate de soude et de prussiate rouge : elle ne renferme ni sels ferriques ni prussiate jaune.

En employant 1/10 de molécule d'oxyde de chrome pour une molécule de chacun des deux autres corps, la plus grande partie de l'oxyde de chrome est transformée en acide chromique après une heure d'ébullition.

En présence d'un alcali, l'oxydation de l'oxyde de chrome est beaucoup plus rapide, même à froid.

C'est ainsi que dans l'essai ci-dessus, 1/10 de molécule d'oxyde de chrome est transformé complètement en acide chromique après vingt minutes d'ébullition, si on additionne le mélange d'un peu de soude caustique. Dans ce cas, il y a formation de prussiate jaune, provenant de la réaction secondaire du chromate neutre sur l'excès de cyanure rouge (M. Prud'homme, *Monit. Scient.*, 1890, page 901).

ALCOOL. — FERMENTATION

Suite des expériences sur le maltage.

Par **M. Evans.**

(*Journal of the fed. Institut of Brewing*, 1901, p, 264.)

L'auteur a publié l'an dernier une première étude sur la production de diastase pendant la germination et montré que la quantité de diastase formée était beaucoup plus considérable pour les malts forcés ; on en déduisait cette conséquence que la détermination du pouvoir diastasique constituait un mode d'appréciation de la germination; le malt, à croissance la plus lente, était aussi celui dont le pouvoir diastasique était le plus faible.

Pour vérifier cette possibilité, il était nécessaire de faire un grand nombre de déterminations en faisant varier les conditions et la qualité du grain, afin d'arriver à établir une relation entre la quantité de diastase et le degré de développement. Cette relation une fois démontrée serait d'une grande utilité pour le malteur, comme contrôle du travail, et, d'autant plus précieuse, que la détermination du pouvoir diastasique est simple et n'exige pas de pesées précises.

Dans les expériences rapportés à un développement lent, on a un accroissement modéré de pouvoir diastasique, le poids du malt vert est le double de celui du malt sec, tandis que le développement rapide produit un accroissement beaucoup plus considérable.

D'autre part, il arrive souvent qu'une orge contient en apparence plus de diastase que le malt terminé, il y a une destruction des enzymes formées, probablement par suite d'une absorption par les tissus vivants de la plante.

La production de diastase est le résultat de la vie du grain, et on peut la dériver des albuminoïdes solubles existant dans l'orge, à ce dernier point de vue; Kukla donne les règles suivantes pour les orges :

	Bonne	Moyenne	Mauvaise
Albuminoïdes solubles	moins de 1,6 °/₀ ordinairement moins de 1 °/₀	au dessus de 1,6 °/₀	au-dessus de 1,6 °/₀
Albuminoïdes non coagulables	très peu	1,1 °/₀	1,5 à 2 °/₀

La création d'une trop forte dose de diastase provoque la destruction d'une partie plus forte de l'amidon, utilisé pour le développement du germe, c'est-à-dire une perte de rendement pour le malt.

D'ailleurs la formation de diastase n'est pas le seul motif d'une transformation si longue et si coûteuse que la germination. La diastase, aussi bien dans l'orge que dans le malt terminé est incapable d'agir sur l'amidon non modifié et celui-ci doit être amené par la germination à une forme plus attaquable. Cette modification de l'amidon est ordinairement provoquée par un enzyme, la cytase, secrétée comme la diastase, et qui commence son action par les cellules les plus voisines du scutellum, et la continue, concurremment au développement du germe. Pratiquement quand la germination est terminée, la totalité de l'amidon a subi l'influence de la cytase Si l'on détermine l'extrait d'un malt, d'une part de la manière habituelle, de l'autre en cuisant de l'amidon, la différence entre l'extrait *total* et l'extrait ordinaire sera d'autant plus grande que la germination aura été plus défectueuse.

	Extrait ordinaire	Extrait total
Nos 1.	65,8 °/₀	67,8 °/₀
2.	72.70 »	74,70 »
3.	73.70 »	74,70 »

L'extrait ordinaire a été obtenu en saccharifiant 2 heures à 65°, puis le moût filtré est bouilli et on en prend la densité. Pour l'extrait total, on a fait digérer le malt 1 heure à l'eau froide et l'on a décanté la moitié du liquide, le reste a été porté à 65°, rapidement, puis lentement de 65 à 93° en 1 heure, refroidi rapidement à 65° et traité par le liquide décanté au début On laisse 1/2 heure en contact, l'opération durant ainsi 2 heures en tout, ensuite on filtre et on fait bouillir le liquide filtré, avant d'en prendre la densité. La drèche de cette opération pour extrait total ne donne plus la réaction de l'amidon. L'extrait supplémentaire obtenu représente l'amidon qui n'était pas disponible pratiquement par suite d'une mauvaise désagrégation ; les quantités d'autres substances qui peuvent être dissoutes en même temps sont en tous cas très faibles. Dans les procédés habituels par décoction, qui ressemblent beaucoup à la méthode ci-dessus décrite, une transformation intégrale des grains d'amidon n'est pas absolument indispensable par conséquent.

La question de l'extrait que l'on peut obtenir pratiquement comparé à l'extrait total, à été étudiée ici même, par Heron (*J. of the Institute of Brewing*, 1895, p. 116.)

	Extrait ordinaire	Extrait total	Différence
a) Bon malt	92,73	96,1	3,37
b) »	90,38	93.6	3,20
c) Malt glacé.	83,36	92,4	9,04

Le but du malteur est triple : 1° il doit rendre l'amidon entièrement saccharifiable à 60° ; 2° produire une quantité de diastase suffisante pour effectuer cette saccharification ; 3° Donner au malt touraillé, l'arome et le goût désirés.

Le premier point est le plus important, puisque l'extraction dépend de sa réalisation plus ou moins complète. Le deuxième est une suite naturelle du premier, et il faut plutôt détruire de la diastase qu'en former. Si la sécrétion de diastase est trop intense, l'amidon est dissous en trop forte quantité à la partie du grain voisin des radicelles.

Quant au goût et à l'arome du malt, ils ne peuvent être obtenus qu'en détruisant le goût et l'odeur acres du malt vert : et c'est là encore un point très important pour le malteur.

Il est évident que l'analyse chimique ne suffit pas pour apprécier un malt, et qu'il faut s'aider de l'odorat et du goût ; on ne saurait se contenter de calculer le prix de revient du kilogramme d'extrait.

Il m'a paru intéressant de suivre au germoir la transformation de l'amidon, en même temps que la production de la diastase.

Pour cela on a pris jour par jour des échantillons d'orge du comté de Warwick ; dont la germination était dirigée suivant la méthode la plus estimée. L'orge était saine et contenait 20,2 °/₀ d'eau ; maintenue à 65° pendant deux heures, elle fournit un extrait de 23,1 livres par quarter de 336 livres, soit 29,7 livres de Branem, pour la matière sèche. Cet extrait donne une forte coloration bleue à l'iode et paraît contenir peu de maltose.

Chaque matin, on prenait à la même heure un échantillon et l'on pesait de suite les quantités nécessaires pour déterminer l'humidité, l extrait et le pouvoir diastasique, après avoir broyé soigneusement.

Au début, le broyage est difficile et le mieux est de l'effectuer par portions de 10 grammes dans un mortier assez grand. On prend 25 grammes de la pâte obtenue pour le pouvoir diastasique, 50 grammes pour l'extrait. 8 à 10 grammes pour l'humidité.

Le pouvoir diastasique est déterminé par la méthode indiquée dans mon premier mémoire. infusion filtrée au bout de 4 heures, et on ajoute 10 centimètres cubes d'amidon soluble dans chaque tube. La seule modification est d'avoir employé de la liqueur de Fehling diluée avec son volume d'eau. de telle sorte que chaque tube réponde à 3° de l'échelle de Lintner.

Pour l'extrait on empate le malt avec 200 centimètres cubes d'eau, à une température suffisante pour que le mélange ait 65° et on maintient 2 heures à cette température en agitant de temps en temps. On refroidit, complète à 507,5 cc. les 7,5 cc. représentant le volume occupé par les grains. Dans l'analyse ordinaire, on compte 15 centimètres cubes pour le volume, mais ici les grains avaient 10 °/₀ d'humidité. On filtre, et on prend la densité du moût ; on obtient ainsi les résultats suivants :

Jours	Maltose sèche	Humidité	Extrait °/₀ de maltose sèche	Pouvoir diastasique	Pouvoir pour maltose sèche
			Orge		
0	79,8	20,2	23	7	8
			Trempe = 72 heures		
1	56,1	43,9	18,7	8	14
2	56,5	43,5	23,0	10	18
3	55,2	44,8	31,3	10	18
4	55,1	44,9	33,1	11	19
			Radicelles bifurquées. Développement irrégulier		
5	55,7	44,2	57,6	12	21
			Radicelles bien développées. Plumule 1/2		
6	55,9	44,1	67,3	30	53
7	55,8	44,2	70,9	51	91
			Plumules 3/4 en moyenne		
8	56,9	43,1	73,4	33	58
9	55,9	44,1	74,9	30	53
10	57,8	44,2	73,8	40	69
11	58,0	42,0	73,7	30	52
12	61,9	38,1	72,7	28	45
13	80,0	20,0	74,4	30	37
14	96,6	3,4	75,6	37	38
15	100,0	0,0	69,0	12	12
			Malt terminé		
	98,8	1,2	74,5	14	14

Nous remarquons d'abord l'extrême régularité du taux d'humidité. Les chiffres répondant aux deux premiers jours sont probablement un peu faibles jusqu'au septième jour, l'humidité est pratiquement constante ; après avoir pris l'échantillon le huitième jour, on a fait un léger arrosage, qui a fait remonter un peu l'humidité. mais l'abaissement devient ensuite régulier, environ 1 °/₀ par jour. L'échantillon du douzième jour a été pris à la touraille après que le malt avait été 6 heures à 26°. Il s'élève à 38° le jour suivant, puis à 60° et on termine à 99°.

L'orge donne comme on le voit plus d'extrait avant la trempe, ce qui peut être attribué aux substances dissoutes dans l'eau, l'orge brute à qui 24 heures de trempe donne un extrait de colorant en bleu par l'iode est composée surtout d'amidon soluble, mais le second jour, la coloration est rouge, et ensuite la saccharification est complète.

Pendant les quatre premiers jours, l'accroissement d'extrait est continu, le cinquième jour il s'élève brusquement à 57,6 % et continue à s'accroître jusqu'au huitième jour à partir duquel il demeure presque constant, ou avec une très légère diminution, probablement à cause de l'amidon absorbé par les tissus.

A la touraille, il y a d'abord un léger gain d'extrait, puis le dernier jour une forte perte, qu'on ne peut expliquer que par la coagulation de matières azotées et le changement en matières insolubles des gommes et des composés pectiques. Le malt terminé est dégermé.

Pour le pouvoir diastasique, l'accroissement se fait peu à peu jusqu'au sixième jour, puis il s'élève brusquement de 21 à 53, ensuite à 91, pour tomber à 53 le neuvième jour, la diastase étant absorbée comme matière azotée par la plante, il faut remarquer que le subit accroissement de l'extrait se produit un jour avant l'élévation forte du pouvoir diastasique et qu'ensuite la diminution du pouvoir diastasique, n'a pas pour conséquence une chute d'extrait. On doit en conclure que les conditions affectant la sécrétion de la diastase ne doivent pas avoir d'influence sur celles qui règlent la production de l'enzyme qui provoque la modification de l'amidon et que ce dernier enzyme ne peut pas être absorbé par la jeune plante.

Le malt étudié répond au type fortement touraillé des ales de Burton, il était coloré mais satisfaisant comme arôme et brillant du moût.

Connaissant la grande influence exercée par l'aération sur le développement du grain, une partie de l'échantillon recueilli le troisième jour est maintenu dans une bouteille fermée, on arrose légèrement, et on en fait autant le lendemain, ensuite on referme la bouteille et on la maintient à la température de la chambre jusqu'au huitième jour, moment où l'on prend un échantillon pour étudier le pouvoir diastasique l'humidité et l'extrait. Le développement paraissait arrêté les radicelles n'étaient pas plus longues qu'au troisième jour. Le grain était mou avec une odeur particulière qui disparaissait en l'exposant à l'air, l'oxygène de la bouteille ayant été entièrement remplacé par de l'acide carbonique.

Après le huitième jour, la bouteille est ouverte 1/4 heure par jour, et on reprend le onzième jour un nouvel échantillon. La plumule était à 3 1/4, les radicelles à peine sorties. Les résultats sont les suivants :

	Matière sèche	Humidité	Extrait sec %	Pouvoir diastasique	Pouvoir pour matière sèche
8e jour-germoir.	55,2	44,8	31,3	10	18
8e »	56,9	43,1	73,4	33	58
8e four non aéré	51,4	48,6	51,8	6	11
11e »	51,0	49,0	63,0	28	55
11e four-germoir.	58	42,0	73,7	30	52

L'extrait est surtout affecté par le défaut d'aération, il est vrai que des bactéries s'étaient développées abondamment dans la bouteille close.

L'effet d'une aération insuffisante est connu depuis longtemps ; beaucoup de malteurs se contentent de laisser l'orge découverte pendant quelque temps, après avoir évacué l'eau de trempe ; sur le continent on va beaucoup plus loin, tantôt on fait dans la cuve de trempe une injection d'air, tantôt on laisse le grain découvert quelque temps à chaque changement d'eau, dans la trempe ; tantôt enfin, la trempe s'effectue par un arrosage en pluie continue le grain n'étant jamais complètement immergé.

Il serait à voir si ces méthodes conviendraient aux malts anglais, mais le changement d'eau de trempe, chaque 24 heures au moins, paraît désirable.

Dans les expériences faites, la température n'avait pas dépassé 15°,5 et les redosages avaient donné toute la quantité d air voulue pour un développement normal.

J'ai fait tremper une certaine quantité d'orge anglaise pendant 72 heures, avec plusieurs changements d'eau puis l'orge a été placée dans un large vase de terre, couvert avec plusieurs doubles d'étoffe, de manière à rendre l'aération imparfaite et à empêcher l'élimination de l'acide carbonique.

L'orge était remuée chaque jour, et aussi arrosée légèrement. L'orge décuvée avait 7-8°, la température s'élève à 12° en trois jours puis rapidement à 26°, et à la fin retombe à 15°. Le développement était rapide dans de telles conditions, de longues radicelles apparaissent au quatrième jour, et les plumules de 3/4 au sixième jour ; elles dépassaient la longueur du grain le septième jour.

L'analyse donne les résultats suivants :

Pour	Matière sèche	Humidité	Extrait sec %	Pouvoir diastasique	% matière sèche
0	87,7	12,3	27,1	10	11
1	57,1	42,9	21,4	10	11
2	57,7	42,3	24,3	12	21
3	54,9	45,1	31,5	10	18
4	54,2	45,8	59 6	10	18
5	53,9	46,1	64,8	12	22
6	53,7	46,3	69,4	22	41
7	50,9	49,1	72,0	20	39

Nous en déduisons que la température et le défaut d'aération ont peu d'influence en ce qui concerne la modification de l'amidon, la seule différence est qu'ici l'action maxima sur l'amidon a lieu un jour plus tôt.

La production de diastase est beaucoup moins abondante dans ce dernier essai, de sorte qu'à la fin de la germination, la saccharification du malt conduit seulement à une teinte rouge avec l'iode, ce qui prouve que le pouvoir diastasique était insuffisant pour donner un type convenable de moût.

Les résultats de ces diverses expériences ont été représentés dans le mémoire original par des courbes

En faisant nos premières expériences, il m'avait semblé intéressant de faire varier la composition de l'eau de trempe, tant au point de vue de la quantité de diastase que de l'attaque des granules d'amidon, il est effet vraisemblable que la composition de cette eau doit avoir la plus grande importance, en ce qui concerne les trois enzymes, qui interviennent dans la germination. Cependant, il y a peu d'expériences dans cette direction ; on admet simplement que les eaux modérément dures sont les meilleures et que les nitrates favorisent plutôt la germination (?)

La principale correction des eaux consiste à ajouter de la chaux, environ 350 grammes par 100 kilogrammes d'orge trempée soit mise dans l'eau, soit saupoudrée à la surface de l'orge dans la cuve. C'est le premier procédé, l'addition à l'eau qui paraît le meilleurs, puisqu'il évite plus sûrement une action trop énergique sur quelques grains ; cependant les quelques expériences que j'ai faites ne sont pas favorables à la chaux, car l'orge ainsi traitée donne un malt plus foncé et donne moins d'extrait, 4 % en moins environ. En ce qui concerne l'usage de la chaux ou du chlorure de chaux pour prévenir la moisissure, je n'ai pas fait d'essais mais je crois que le bon nettoyage de l'orge, et un triage sérieux au point de vue des grains brisés est encore ce qu'il y a de mieux.

Un grand nombre de travaux ont été faits quant à l'influence de diverses substances sur la germination, mais on a cherché surtout à examiner quelles substances étaient toxiques, et non pas leur influence sur les transformations de l'amidon. Il est possible qu'une substance empêchant la vie de la plante n'affecte pas la sécrétion de diastases ; la vie est, il est vrai, la condition essentielle de cette sécrétion, mais le but du malteur est de réaliser le minimum de développement compatible avec la production des diastases et les transformations du grain.

La conclusion habituelle des recherches en question est que les acides et les bases retardent ou empêchent la germination, mais que les sels neutres ont peu d'action.

J'ai expérimenté sur une orge anglaise de bonne qualité, bien séchée à la touraille et ensuite reposée au magasin et j'ai cherché l'influence de divers sels sur l'extrait du malt et le pouvoir diastasique.

Les eaux de trempe employées représentent ces divers types industriels, mais avec des doses de sels plus fortes pour accentuer les différences éventuelles. Ces eaux sont les suivantes :

N° 1. Eau distillée.

N° 2. Eau dure, avec 0,57 gr. par litre de sulfate de chaux, 0,285 de sulfate magnésie, 0,142 de chlorure de sodium.

N° 3. Eau alcaline, 0,285 gr. par litre de carbonate de soude.

N° 4. Eau nitratée, 0,285 gr. de nitrate de potasse par litre.

N° 5. Eau ferrugineuse 0,057 gr. par litre de sulfate ferreux.

On trempe dans les eaux des poids égaux de la même orge pendant 72 heures, et on détermine les quantités de matière sèche dissoutes par ces eaux, ce qui donne % de l'orge, comme perte.

Eau distillée	Eau dure	Eau alcaline	Eau nitratée	Eau ferrugineuse
0,272	0,280	0,273	0,298	0,265

C'est-à-dire pratiquement des nombres identiques.

L'orge trempée est placée dans de larges flacons de verre ouverts et on maintient la température des parois aussi constante que possible, soit vers 12,5-13°, et on retourne en imprimant une rotation aux flacons de temps à autre. On cherche à opérer dans des conditions tout à fait identiques. Au bout du septième jour, on détermine l'humidité et le pouvoir diastasique pour la matière sèche :

	Matière sèche	Humidité	Pouvoir diastasique
N° 1 Eau distillée	55,2	44,8	35
2 Eau dure	56,2	43,8	35
3 Eau alcaline	56 0	44,0	35
4 Eau nitratée	56,5	43,5	35
5 Eau ferrugineuse	56,6	43,4	35

On continue la germination encore trois jours, soit dix en tout, et on sèche les malts de la même manière pour tous, puis on analyse les malts.

	Humidité	Extrait % de maltose sèche	Pouvoir diastasique de la matière sèche
N° 1 Eau distillée	7,2	70,7	39
2 Eau dure	3,2	71,6	39
3 Eau alcaline	8,1	70,4	40
4 Eau nitratée	9,1	71,3	36
5 Eau ferrugineuse	7,1	71,6	23

Sauf pour l'eau ferrugineuse, les écarts sont insignifiants soit comme extrait, soit comme pouvoir diastasique.

Le rendement en extrait ne semble pas augmenter après le septième ou le huitième jour, compté à partir de la trempe ; cependant le malt s'améliore certainement en prolongeant le séjour au germoir et il me paraît probable que les transformations dans cette période portent surtout sur les matières azotées.

Les résultats des essais des moteurs à alcool en Allemagne.

Par **M. Leplae**.

(*Bulletin de l'association des anciens élèves de l'Ecole supérieure de Brasserie de Louvain.*)

La situation particulière de l'Allemagne est très favorable à l'emploi de l'alcool comme agent de force motrice; en effet, la production d'alcool y est très grande, les droits de 6 marks par 100 kilogrammes qui frappent le pétrole en élèvent le prix, enfin les usines agricoles sont souvent éloignées des chemins de fer, de sorte que pour elles le charbon et le pétrole deviennent notablement plus coûteux. Or, sur 3 millions d'hectolitres d'alcool à 100° produits en Allemagne dans l'année 1896-1897, 2 600 000, soit 85 % provenaient de distilleries agricoles, et 91 % au total, étaient fabriqués avec des pommes de terre.

M. Œlkers a publié dans une brochure récente l'ensemble des expériences faites en Allemagne sur l'alcool, comme source de force, et nous donnons un résumé de ce travail.

Historique. — Les premiers essais furent faits en 1894 par la maison Grob de Leipzig, et le moteur consommait aux essais par cheval-heure 839 grammes d'alcool contre 426 grammes de pétrole, ce qui paraissait dès l'abord peu encourageant. Cependant un prix subside de 10 000 marks fut accordé par l'Etat pour organiser une exposition des utilisations industrielles de l'alcool, et la création d'un institut spécial fut proposée.

Le professeur Havy imagina un pulvérisateur d'alcool, qui abaissait à 550 grammes par cheval-heure la dépense d'alcool à 90°. La maison Körting arriva peu après avec un vaporisateur de son invention à une consommation de 390 grammes alcool à 93° par cheval-heure.

La nécessité d'abaisser le prix de l'alcool d'éclairage avait fait améliorer les conditions légales de dénaturation. Le dénaturant primitif comprenait 4 parties alcool méthylique et 1 partie de pyridine et coutait de 75 à 100 marks l'hectolitre ; et l'alcool ainsi dénaturé revenait à 18,43 mk. au lieu de 16,65 avant dénaturation.

De grands efforts furent faits pour obtenir la dénaturation au benzol (sous produit de la fabrication du coke). Un litre d'alcool à 90° dénaturé par 5 % de benzol, ne coûte que 16,54 pfennig, au lieu de 16,65 avant dénaturation. Celle-ci rapporte donc au lieu de coûter. Une dénaturation si avantageuse fut autorisée en 1899 dans certaines régions : elle comprend en somme pour 100 litres d'alcool pur 2 litres de benzol, et 1 litre un quart du mélange alcool méthylique et pyridine. Enfin, le dégrèvement pour l'alcool industriel fut porté de 3,50 mk. à 4,50 mk. et grâce à ces diverses faveurs, grâce aussi à l'intérêt que prennent les distillateurs syndiqués à l'utilisation industrielle de l'alcool, le prix de celui-ci a été ramené à 25 francs les 100 litres d'alcool à 90°, franco dans tout l'empire allemand (1).

M. Œlkers, expose en ces termes les conclusions qui se dégagent des recherches et expériences faites :

Il est possible d'actionner des moteurs à explosion au moyen d'alcool à 85-90° en poids ; il est avantageux de dénaturer l'alcool avec du benzol ; l'addition de 15-20 % de benzol, étant la dose la plus favorable. Si l'on ajoute plus de benzol, on élève la consommation par cheval-heure. La dose de benzol se règle d'après les prix respectifs du benzol et de l'alcool.

La combustion du mélange de benzol et d'alcool est une combustion parfaite de telle sorte que les gaz de la combustion sont dépourvus d'odeur, le danger d'incendie est faible par rapport au danger de la benzine ou de l'essence.

La consommation d'alcool pour les bons moteurs atteint 360 à 420 grammes en moyenne par cheval-heure.

Les moteurs à alcool développent comparativement aux moteurs à benzol de même dimension une force supérieure de 25 %.

Il s'est produit de la rouille dans les cylindres des moteurs dont la vaporisation n'était pas suffisante. Cela s'évite complètement quand on vaporise l'alcool, après l'avoir suffisamment chauffé. Le danger de rouille exige une attention spéciale lors du choix des matériaux pour l'allumeur électrique de la soupape d'admission. Le moteur à alcool qui fonctionne depuis 2 ans et demi à la distillerie expérimentale a montré récemment des cercles de piston et un cylindre en parfait état.

Le rendement pratique ou industriel des moteurs à alcool est très élevé. Il se calcule comme suit en admettant une consommation de 400 grammes d'alcool dénaturé au benzol.

---

(1) Il est instructif de comparer ce qui a été fait en Allemagne au point de vue fiscal, avec ce que nous voyons en France. Ici on se cramponne à l'alcool méthylique, en se contentant de diminuer un peu la dose, mais en se gardant bien d'abandonner ce produit pour prendre, soit l'huile d'acétone, soit simplement le benzol et la pyridine comme en Allemagne. Résultat, l'alcool dénaturé se vend en France, deux fois et demie plus cher qu'en Allemagne et les usages industriels de l'alcool n'existent qu'en paroles et sur le papier. C'est un thème à discours (P. P.).

1 kilogramme d'alcool à 90° en volume développe 3 650 cal. pour une densité de 0,834.
1 kilogramme de benzol C^6H^6 ayant un poids spécifique de 0,886 développe 10 330 cal.
Pour un essai, nous avons mélangé

80 litres alcool	= 66,7 kil.	soit	376 968 calories
20 » benzol	= 17,7 »	»	182 841 »
Donc 100 litres mélange	= 84,4 »	soit	559 809 »

Le pouvoir calorifique de l'alcool à 90° dénaturé à 2 % benzol est donc 6 633 calories au kilogrammes

Le rendement pratique du moteur consommant 400 grammes de ce mélange s'établit comme il suit, en admettant 427 pour l'équivalent mécanique de la chaleur.

La combustion complète de 1 kilogramme d'alcool donnant 6 633 calories, donc 1 kilogramme d'alcool donnerait :

$$\frac{6\,633 \times 427}{3\,600 \times 75} = 10,49 \text{ chevaux-heures}$$

Si la dépense est 400 grammes par cheval, 1 kilogramme donnerait 2,5 chevaux-heure. Le rendement pratique est donc $\frac{2,5}{10,49}$ ou 23,8 %, tandis que le rendement pratique des meilleures machines à vapeur ne dépasse pas 13 %.

En faisant abstraction du moteur Diesel à pétrole, dont le rendement pratique atteindrait 29,4 %, on trouve pour le rendement des principaux agents moteurs :

Benzine	14-18 %
Pétrole	13 »
Vapeur	13 »
Gaz	18-31 »
Alcool	23,8 »

L'alcool est donc très supérieur à la benzine, au pétrole et à la vapeur.

Causes du haut rendement thermique dans le moteur à alcool. — Le pouvoir calorifique de l'alcool n'est guère que les 6/10 de celui du pétrole ou de la benzine, et son rendement beaucoup plus élevé tient à une perfection plus grande du cycle Les principales améliorations de ce cycle, sont :

1° Compression plus forte du mélange donnant 6 à 7 atmosphères pour l'alcool au lieu de 5 pour le pétrole. Cela est rendu possible par le point d'inflammation plus élevé de l'alcool et aussi parce qu'il contient une certaine quantité d'eau. Le moteur Diesel dont nous avons signalé le rendement si élevé comprime son mélange explosif à 35-40 atmosphères ;

2° On peut utiliser pour l'alcool une plus grande partie de la chaleur d'échappement au chauffage du vaporisateur parce qu'on n'a pas à craindre l'inflammation spontanée du mélange ;

3° La combustion du pétrole et de l'essence n'est pas complète, et une partie du combustible n'est pas utilisée ;

4° L'alcool étant déjà un composé oxygéné, sa combustion complète peut être obtenue sans introduire un excès d'air ;

5° Il se produit peut-être au moment de l'inflammation des décompositions chimiques spéciales donnant naissance à des gaz explosifs inconnus. A l'appui de cette hypothèse, Œlkers cite l'expérience suivante : dans une combustion d'alcool à 85,9 % en poids dans la bombe calorimétrique, la pression dans la bombe se maintient pendant 10 secondes à 60 atmosphères et pendant cette période on peut constater des variations de pression atteignant 5 atmosphères durant une demi à une seconde et provenant probablement de dissociation ;

6° Les cylindres ne s'encrassent pas, et le moteur ne dégage aucune odeur.

Le moteur à alcool au point de vue économique. — Le prix de revient en Allemagne, se compare d'après les chiffres suivants de M. Œlkers pour des moteurs de 10 chevaux.

	Consommation moyenne	Prix de l'unité	Prix du cheval heure en centimes
Alcool	400 gr. = 470 cc.	24,6 centimes (litre)	11,6
Benzine	350 »	47,5 » (kil.)	16,6
Pétrole	400 »	31,2 » »	12,5

En Allemagne, le moteur à alcool est donc un peu moins cher que celui à pétrole, et économiquement meilleur que celui à benzine. En tenant compte de l'absence d'odeur, de la propreté plus grande et de la sûreté de marche du moteur à alcool, Œlkers est conduit à lui donner la préférence, partout ou la dénaturation au benzol est autorisée, c'est-à-dire dans tout l'empire allemand.

En Allemagne, l'alcool d'industrie est exempt de droits moyennant une dénaturation coûtant 3 fr. 10 par hectolitre d'alcool pur et la dénaturation à 5 % de benzol coûte 1 franc par hectolitre. Dans ces conditions, les prix de revient de l'alcool pur à 100° et de l'alcool dénaturé s'établissent comme suit :

100 litres alcool à 100° non logé.	47,50 fr.
A déduire impôt	24,387 »
Sur 100 litres d'alcool exempt de droits	23,113 »
Et 1 litre d'alcool à 90°	0,20813 »

Dénaturation au dénaturant général

100 litres d'alcool pur exempt de droits	23.113 fr.
Dénaturant : 2,5 litres à 1 fr. 25	3,125 »
1 litre à 90° coûte	0,23037 »

Dénaturation au benzol

100 litres d'alcool pur exempts de droits.	23,113 fr.
5 litres de benzol à 0 fr. 20.	1,000 »
1 litre d'alcool à 90° coûte.	0,20675 »

M. Œlkers termine son travail par des calculs sur lesquels il établit les faits suivants :

Pour tous usages où la puissance du moteur ne dépasse pas 30 à 40 chevaux, la locomobile à alcool est la plus avantageuse ; en effet en tenant compte de l'amortissement à 12 % par an, et pour 300 jours de travail par an, le prix de revient total est par cheval vapeur effectif de

19,88 centimes	pour la vapeur
17,48 »	pour l'alcool
22,44 »	pour la benzine
18.31 »	pour le pétrole

Pour terminer M. Œlkers indique qu'il y a actuellement 103 moteurs à alcool en service en Allemagne, dont 76 depuis le 12 janvier 1900.

M. Leplae examine ensuite les conditions respectives des moteurs à alcool, benzine, pétrole en Belgique, en supposant que le fisc supprime ce droit et autorise la dénaturation au benzol. Il admet comme prix du pétrole pur 18 fr. 75 les 100 kilogrammes, et pour celui de la benzine 22,50 % kil., prix coté en Allemagne, tandis qu'actuellement il est de 45 francs en Belgique, la vente en gros de ce produit n'existant pas.

	Consommation moyenne	Prix de l'unité	Prix du cheval-heure en centimes
Alcool	400 gr. = 470 cc.	0,261 fr. (litre)	12,3
Benzine.	350 »	0,300 » (kil.)	10.5
Pétrole	400 »	0,1875 » »	7,5

La simple exemption de droits pour l'alcool laisserait donc un avantage très marqué au pétrole et même à la benzine. L'alcool ne peut donc avoir en Belgique d'avenir comme moteur que si on lui accorde des primes, prélevées sur le produit des impôts payés par l'alcool de bouche.

Action chimique du Bacillus Coli communis et des organismes analogues sur les hydrates de carbone.

Par M. Arth. Harden.

(*Chem. Society Trans.*, mai 1901, p. 610.)

Ces recherches ont été entreprises pour étudier quantitativement le mode d'action des organismes du colon comme agents de fermentation, et dans l'espérance de trouver quelques caractères permettant leur différenciation. Ces divers organismes ne peuvent être que rarement distingués au microscope, mais ils se distinguent par leur action sur divers sucres et divers composés protéiques.

Le Bacillus Coli communis à l'une des extrémités de la série présente les propriétés caractéristiques suivantes : il décompose le glucose avec production d'acide et de gaz, il coagule le lait et produit de l'indol aux dépens de la peptone.

Au contraire le Bacillus typhosus, que l'on peut considérer comme à l'autre extrémité de la série, décompose le glucose sans production de gaz, n'agit pas sur le lait et ne forme pas d'indol avec la peptone.

Entre ces deux extrêmes, existe une série d'organismes qui possèdent une ou plusieurs, mais non toutes les propriétés du Coli communis ou du typhosus.

On a étudié avec soin l'action du Bacillus Coli et du Bac typhosus sur le glucose pour avoir un point de comparaison vis à vis d'autres organismes, et on a examiné la même transformation pour trois de ces ferments, ensuite on a considéré les produits du Bacillus Coli sur le d-fructose et sur le mannitol, sur le glucose, ces organismes donnent : acides lactique, succinique, acétique, formique, alcool éthylique, acide carbonique et hydrogène.

Le Bacillus Coli communis et les ferments similaires se développent abondamment dans un grand nombre de milieux ; il peut en effet prendre l'azote aux sels inorganiques d'ammonium et de méthyl ammonium, aux acides amines comme l'acide aspartique, à la peptone de Witte et au bouillon de bœuf, comme les produits de l'action sur le glucose sont acides, il faut introduire dans le milieu du carbonate de chaux pour neutraliser les acides au fur et à mesure de leur production. Si l'on emploie les sels d'ammonium comme source d'azote, la solution de ces sels doit être stérilisée à part, pour éviter le

dégagement d'ammoniaque. Quand on fait incuber à 37° une culture avec sels ammoniacaux, en présence de carbonate de chaux, l'attaque du glucose est très peu sensible pendant environ 4 jours, probablement jusqu'à ce que l'ammoniaque mise en liberté ait été saturée. D'autre part, à la fin quand le sucre a presque entièrement disparu, le dégagement de gaz, est beaucoup plus faible avec les sels ammoniacaux qu'avec la peptone.

Les sels ammoniacaux à cause de cette influence ne conviennent donc pas bien, l'acide aspartique n'est pas meilleur, car il peut se changer en succinate d'ammonium, en utilisant pour cette transformation une bonne partie de l'hydrogène qui se dégagerait, en outre l'acide succinique est aussi un produit de transformation du glucose.

Le bouillon de bœuf ou l'extrait de viande présentant l'inconvénient de contenir un peu de sucre, et d'acide d-lactique, identique à celui qui se forme.

Le meilleur milieu azoté est certainement la peptone ; on emploie 10 grammes de peptone de Witte, 20 grammes de sucre, 10 grammes de carbonate de chaux pur et on fait 1 litre avec de l'eau. On a essayé aussi une addition de 2 grammes de phosphate de chaux, mais sans effet sensible.

La peptone de Witte seule permet le développement des baciles étudiés, mais il ne se forme, ni acides volatils, ni acides solubles dans l'éther, ni produits gazeux, en quantité suffisante pour gêner le dosage de ceux de ces produits résultant de l'action sur le sucre.

Cependant l'action du ferment sur la peptone est modifiée par la présence du sucre, en effet :

1° En présence du glucose, il ne se forme pas d'indol aux dépens de la peptone ;

2° En présence du glucose, les gaz dégagés contiennent de l'azote, preuve que la peptone est attaquée avec production de gaz, tandis qu'il ne s'en forme pas avec la peptone seule.

Les fermentations ont été effectuées dans une atmosphère d'azote

La méthode d'analyse, basée sur celle de Nencki (*Central. Bl. für Bakteriologie*, 1891, p. 305) a été modifiée sensiblement et on a opéré comme suit :

Méthode d'analyse

1° *Hydrate de carbone restant.* — On détermine le glucose et le fructose en précipitant par l'oxalate d'ammoniaque la chaux de 50 centimètres cubes du liquide filtré, diluant à 100 centimètres cubes et dosant le sucre rédacteur par une solution de cuivre de Pavy. Dans certains cas, notamment en employant du bouillon de bœuf, la fin de la réaction n'est pas nette à cause de la coloration rouge due aux albumoses ou peptones du liquide. Dans ce cas, on opère une précipitation par l'alcool et on évapore une portion connue du liquide alcoolique ; le résidu repris par l'eau sert au dosage de sucre réducteur.

Le mannitol était dosé par la méthode de Müller, en mesurant le changement de pouvoir rotatoire provoqué par un poids connu de borax. Les autres substances présentes ne gênent pas.

2° *Acidité totale.* — 50 centimètres cubes de liquide sont bouillis quelques instants avec du carbonate de chaux pur. On filtre et on dose la chaux totale dans le liquide, à l'aide de l'oxalate d'ammonium. On retranche du résultat le calcium introduit par la peptone, soit 0,106 CaO pour 10 grammes de la peptone employée. On a ainsi la chaux équivalente aux acides formés pendant la fermentation.

3° *Alcool.* — A environ 800 centimètres cubes de liquide on ajoute 10 grammes acide oxalique, on mesure exactement le volume et 7 à 800 centimètres cubes sont filtrés et distillés. Les 250 premiers centimètres cubes recueillis servent au dosage de l'alcool, pour cela on les neutralise par de l'alcali normal, en présence du papier de phénolphtaléine, puis on redistille avec un tube à boules. On recueille 100 centimètres cubes, dont on prend le poids spécifique et l'on en déduit l'alcool.

4° *Acidité volatile.* — On continue la distillation du liquide acidifié jusqu'à ce qu'il reste environ 100 centimètres cubes dans le ballon, et on distille le liquide dans un courant de vapeur, jusqu'à ce que 100 centimètres cubes de distillat n'exigent plus que 0,2 cc, d'alcali normal pour la neutralisation. En présence d'acide lactique on ne peut atteindre la neutralisation parfaite, cet acide étant légèrement entraîné par la vapeur d'eau, et l'erreur peut atteindre de ce chef environ 1 centimètre cube par litre de distillat.

Celui-ci est neutralisé à la soude normale, en employant la phénolphtaléine comme indicateur, on ajoute le résidu de distillation de l'alcool, et on évapore le tout au bain marie ; le résidu est repris par l'eau, et la solution amenée à 100 centimètres cubes.

Pour déterminer les acides présents, on prépare trois fractions par additions de quantités successives d'acide sulfurique, de distillation subséquente, et on prépare le sel de baryte des acides distillés ; des expériences nombreuses ayant montré l'absence d'homologue supérieur de l'acide acétique, on s'est contenté de doser l'acide formique directement par oxydation avec le chlorure mercurique, et de déduire la dose d'acide acétique par différence. On a négligé la petite quantité d acide lactique présenté, car la seule méthode applicable à l'acide lactique — oxydation par le permanganate en liqueur alcaline, et dosage de l'acide oxalique produit — ne peut être utilisée en présence d'acide acétique ;

5° *Acides lactique et succinique.* — Le résidu de la distillation à la vapeur est amené à 150 centimètres cubes, et on épuise par l'éther 25 centimètres cubes de cette solution. On extrait ainsi les acides lactique et succinique.

Comme avec l'éther et les milieux nutritifs employés, il se produit souvent une émulsion. On l'évite par l'emploi d'un appareil continu, et une modification de l'appareil de Foerster (*Chem. Zeit.*, 98, t. XXII, p. 421) a paru la plus convenable.

L'expérience a prouvé que l'extraction d'acide lactique est totale au bout de 10 heures ; on évapore l'éther et on chauffe au bain-marie plusieurs heures avec du carbonate de chaux en excès. On arrive ainsi à convertir en lactate de chaux l'anhydride lactique qui se forme toujours pendant l'évaporation de l'éther (Wislicenus).

On filtre, et on dilue à 400 centimètres cubes. Sur 150 centimètres cubes on dose la chaux totale.

Séparation du lactate et du succinate de chaux. — La méthode de Müller fondée sur la différence de solubilité du lactate et du succinate de baryte dans l'alcool dilué est applicable aux sels de calcium. L'alcool à 90° dissout seulement des traces de succinate, tandis qu'il dissout jusqu'à 30 grammes de lactate par litre. On peut effectuer le mieux la séparation en dissolvant le mélange des deux sels dans un volume connu d'eau et ajoutant neuf fois ce volume d'alcool.

En effet, en mélangeant 0,7976 de lactate de chaux pur avec 0,1646 succinate de chaux pur, et traitant le mélange par l'alcool à 90° comme ci-dessus, on trouve dans l'alcool 0,1468 CaO, au lieu de 0,1460 qu'exigerait le lactate seul.

On procède alors de la manière suivante : 150 centimètres cubes de la solution des deux sels de chaux sont évaporés à sec et le résidu redissout dans 10 centimètres cubes eau bouillante, on ajoute 90 centimètres cubes alcool absolu On laisse digérer quelque temps, puis on filtre et on lave le résidu par l'alcool à 90°. On dose la chaux dans le liquide alcoolique, après avoir évaporé l'alcool. On a ainsi la chaux répondant à l'acide lactique, on peut avoir la chaux du succinate, soit par différence, soit par dosage direct sur le résidu.

6° *Nature de l'acide lactique obtenu.* — On prépare ordinairement pour cela le sel de zinc et on détermine l'eau de cristallisation et le pouvoir rotatoire. Le sel de zinc de l'acide actif cristallise avec $2\,H^2O$ (12,9 %) et celui de l'acide inactif avec $3\,H^2O$ (18,1 %).

Les sels des acides actif et inactif diffèrent aussi par leur solubilité et il est impossible de préparer ce sel de zinc de l'acide lactique extrait par l'éther sans modifier les proportions de l'acide actif et inactif. en outre il faut éliminer entièrement l'acide succinique avant de préparer le lactate de zinc.

Il faut remarquer que le sel de calcium de l'acide lactique actif a une rotation de sens opposé à celle de l'acide, et par conséquent, il serait possible de déterminer la dose d'acide lactique actif par le changement de polarisation obtenu. en changeant le lactate de calcium en acide lactique.

Deux inconvénients existent à ce procédé : d'abord les rotations de l'acide et du sel de calcium sont très faibles ; ensuite l'acide en solution aqueuse tend à former un anhydride à pouvoir rotatoire plus élevé et en sens inverse.

Cependant, en opérant comme nous l'indiquerons plus loin. on peut obtenir des nombres corrects. Les chiffres donnés dans ce travail ont été déduits de détermination faites sur un d-lactate de chaux, préparé avec l'extrait de viande, puis sur des lactates *l* et *d*, obtenus par cristallisation fractionnée du lactate de zinc et d'ammoniaque. Les nombres obtenus paraissent exacts à 5-10 % près.

La méthode présente le double avantage d'être appliquée à la totalité de l'acide lactique formé et de ne pas être gênée par la présence de petites quantités d'autres matières optiquement actives, sucre, matières protéiques, dont il passe souvent des traces dans l'éther.

On sépare, comme il a été dit plus haut, le lactate de chaux du succinate par l'alcool à 90° — 100 cc. sont employés pour 1,5 gr de sel mixte. Le liquide alcoolique filtré est évaporé, décoloré au besoin par le noir animal, puis redissous dans l'eau de façon à faire au moins 30 centimètres cubes. Sur 5 centimètres cubes on dose la chaux et l'on en déduit la concentration du liquide.

Deux volumes de chacun 12 centimètres cubes sont préparés, on ajoute à l'un 1 centimètre cube d'eau et à l'autre 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique contenant assez d'acide pour mettre en liberté tout l'acide lactique. On a ainsi deux liqueurs de même concentration, contenant l'une le lactate de chaux, l'autre l'acide lactique. La différence des deux polarisations permet de calculer le taux d'acide lactique actif.

Action du bacillus coli communis normal sur le *d*-glucose

Le tableau suivant donne les résultats de six essais, portant chacun sur 20 grammes de glucose, la fermentation a lieu dans une atmosphère d'azote et en employant la peptone comme aliment azoté, sauf par le n° G 3, où la peptone était remplacée par une solution de sulfate d'ammoniaque à 6,6 gr. par litre.

Les produits gazeux sont exprimés en centimètres cubes par gramme de sucre et les autres produits en pour cent du sucre fermenté.

Les germants employés ont été isolés d'une cellule unique et donnent toutes les réactions habituelles du bacile normal. Les essais 1, 2 et 3 ont porté sur du Bacillus Coli, provenant d'un cobaye ; 4, d'un chien ; 5, d'un lapin et 6 d'un enfant :

Origine	Sucre fermenté en grammes	Acide lactique	% d'acide lactique *l*	Acide acétique	Alcool	Acide succinique	Acide formique	Centimètres cubes par grammes		
								CO^2	H	CO^2 %
Adulte. . .	12,99	40,1	79	19,05	16,9	5,5	trace	»	»	»
id. . . .	20,00	31,9	non dosé	18,84	12,85	5,2	néant	91,8	110	18,09
id. . . .	20,00	40,1	»	15,63	9,44	6,7	néant	83,0	86	16,25
Chien . . .	14,68	45,2	»	14,14	8,90	5,7	néant	65,2	79,9	12,85
Lapin . . .	11,63	44,4	75	19,69	10,2	4,6	1,4	61,6	80,7	12,10
Enfant. . .	13,33	46,0	95	12,02	10,9	5,7	2,5	»	»	»

On voit ainsi les variations qui se produisent. Des expériences faites avec la même culture dans des conditions aussi identiques que possible ont donné des différences de même ordre ; les quantités d'acide lactique sont comprises entre 31,9 et 46 °/₀, mais ne dépassent jamais 50 °/₀ de sucre employé. Dans chaque cas on a un mélange d'acides lactique, actif et inactif, l'acide *l* étant prédominant. Il résulte de là que la production d'acide lactique *l* ne peut être considérée comme une fonction essentielle de l'organisme étudié ; l'acide *d* a d'ailleurs été signalé par divers auteurs, notamment Péré (*Annales de l'Institut Pasteur*, 1898, 12. 63 et 1893, 7-737). Ce dernier a constaté que certains échantillons du Bacillus Coli formaient des acides lactiques *d* ou *l* suivant les conditions du milieu, tandis que d'autres variétés du même bacile donnaient uniquement l'un des acides.

Il faut remarquer que l'on ne retrouve pas dans les produits tout le sucre introduit et l'extrait varie de 1/8 à 1/12 du total et il a été impossible de découvrir la ou les substances répondant à cette lacune.

On a une vue plus nette du phénomène en rapportant les résultats précédents au nombre d'atomes de carbone du sucre initial.

Origine	Atome de carbone comme :					Atomes d'hydrogène
	Acide lactique	Acide acétique	Alcool	Acide succinique	CO^2 et acide formique	
Adulte	2,40	1,2	1,32	0,34	»	»
»	1,91	1,13	1,01	0,32	0,74	1,77
»	2,40	0,94	0,98	0,41	0,67	1,39
Chien	2,71	0,84	0,70	0,35	0,53	1,29
Lapin	2,67	1,18	0,80	0,29	0,50	1,30
Enfant	2,76	0,81	0,85	0,35	»	»

Le taux d'acide lactique répond donc à 2-3 atomes de carbone, celui d'acide acétique et d'alcool à environ 1 atome de carbone pour chaque corps l'acide carbonique pernd de un demi à 1 atome et les volumes de CO^2 et de H ne sont pas éloignés de l'égalité. En admettant que la moitié du sucre donne l'acide lactique que l'acide acetique et l'alcool représentent chacun 1 atome de carbone et que les volumes de CO^2 et H sont égaux on est conduit à l'équation suivante :

$$2\,C^6H^{12}O^6 + H^2O = 2\,C^3H^6O^3 + C^2H^4O^2 + C^2H^6O + 2\,CO^2 + 2\,H^2.$$

Cette formule représente très probablement la réaction principale qui peut être modifiée par des réactions secondaires comme nous le verrons plus loin.

Fermentation du glucose par le bacillus typhosus

Les produits de la fermentation ne diffèrent de ceux du Bacillus Coli que par une dose bien plus forte d'acide formique ; ce dernier représente sans doute l'acide carbonique et l'hydrogène que ce Bacillus Coli fournit en décomposant l'acide formique ou les formiates. Cette décomposition a été étudiée par Pakes et Tollgmann (*Chem. Soc. trans.*, 1901, p. 380).

La fermentation par le Bacillus typhosus est aussi moins énergique et se termine quand la moitié environ du sucre a été décomposée.

Les essais suivants ont été faits avec des cultures de bacile typhique virulentes et dans une atmosphère d'azote.

	I		II	
	°/₀	Atomes de carbone	°/₀	Atomes de carbone
Acide lactique	31,1	1,87	49.5	2,96
Acide acétique	16.1	0,97	12,7	0,76
Alcool	10,6	0,83	9,1	0,70
Acide succinique	2,1	0,13	trace	trace
Acide formique	17,2	0,67	17,7	0,69

Dans les deux essais on avait un mélange d'acides lactique actif et inactif-*d*. Dans l'expérience I on avait 47,5 °/₀ du total en acide actif donc moins qu'avec le Bacillus Coli.

Action de formes anormales de bacillus coli sur le glucose

Trois de ces formes seulement ont été essayées. Deux A et B différaient de l'espèce normale en ce qu'elles ne coagulaient pas le lait A provenait d'une déjection d'un cochon d'Inde, l'autre B de celle d'un pigeon, enfin, l'espèce C a été isolé d'une eau d'égout, elle coagule le lait, donne l'indol avec la peptone mais ne produit pas de dégagement gazeux dans les solutions sucrées.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus en pour cent du sucre et en atomes de carbone ;

	A		B		C	
	°/₀	Atomes de carbone	°/₀	Atomes de carbone	°/₀	Atomes de carbone
Acide lactique . . .	33,2	1,99	25,4	1,52	76,6	4,6
Acide succinique . .	3,2	0,20	3,9	0,24	3,3	0,20
Acide acétique. . .	20,95	1,26	24,5	1.47	14,1	0,85
Alcool	14,33	1,12	20,1	1,57	4,6	0,36
Acide formique. . .	1,40	0,06	3,4	0,13	9,0	0,35
CO^2.	14,60	0,60	18,50	0,76	néant	néant
°/₀ Acide lactique actif	64,4	64,4	64,4	80	80	32

Il en résulte que A et B ne diffèrent pas essentiellement du Bacillus Coli normal, il y a seulement un peu moins d'acide lactique et plus d'alcool et d'acide acétique.

L'espèce C diffère notablement du Bacillus Coli et du Bacillus typhique, il y a plus d'acide lactique, moins d'acide actif et les doses d'alcool et d'acide acétique sont différentes. Comme le bacile typhique il forme de l'acide formique.

On peut en déduire qu'un organisme rapproché, d'après les cultures du Bacillus Coli et du Bacillus typhosus peut produire sur le glucose une action différente de celle exercée par les deux espèces.

Action du bacillus coli sur le *d*–fructose

Le levulose se compose exactement comme le glucose. Les essais suivants ont été faits avec de l'eau de peptone.

	I		II	
	°/₀	Atomes de carbone	°/₀	Atomes de carbone
Acide lactique	43	2,58	48,2	2,89
Acide succinique	non dosé	»	6,1	0,37
Alcool	non dosé	»	11,5	0.90
Acide acétique	13	0,78	16,1	0,97
Acide carbonique	15,5	0,63	13,07	0,53
Acide formique.	»	»	trace	»

Dans l'essai II il y avait 90 °/₀ d'acide lactique actif, ou acide *l* : la différence de constitution du levulose et du glucose n'a donc pour ainsi dire pas influé.

Action du bacillus coli communis sur le mannitol

On observe cette fois des modifications importantes en substituant un alcool hexatomique au glucose. La dulcite n'est pas attaquée par le Bacillus Coli et la sorbite l'est très peu, tandis que la mannite ou mannitol donne lieu à une fermentation énergique et complète

	I		II	
	°/₀	Atomes de carbone	°/₀	Atomes de carbone
Acide lactique	18.6	1,13	24,9	1,51
Acide succinique	8.9	0 55	9,4	0,58
Acide acétique	9,5	0,58	8.2	0,50
Alcool	28,06	2,22	33,5	2,65
Acide formique	3,00	0,12	0,6	0,02
CO^2	28,44	1,16	30,84	1,26
°/₀ acide actif	79	79	29	29
Atomes d'hydrogène	2,7	2,7	2,7	2,7

Le fait saillant est la proportion élevée d'alcool éthylique formé et la proportion aussi considérable d'hydrogène dégagé. Il semble donc que l'alcool provienne de 2 atomes de carbone de la mannite, tandis que le glucose n'en fournirait qu'un seul, et par conséquent que l'alcool éthylique soit emprunté au groupement CH^2OH — CHOH simple dans le glucose et double pour la mannite.

L'importance de ce groupement pour la production d'alcool est confirmée par l'action qu'exerce le Bacillus Coli sur le glycérol CH^2OH – CHOH – CH^2OH. En effet, le glycérol donne presque uniquement de l'alcool éthylique et de l'acide formique ou le produit de décomposition de ce dernier CO^2 et H les autres acides n'entrent qu'à l'état de traces. 5,2 gr. de glycérol ont donné en effet 2,8 alcool soit 54 °/₀ et 1,8 gr. d'acide formique, soit 34 °/₀.

Réduction de l'acide aspartique par le bacillus coli en présence de glucose et de mannite

Quand l'aliment azoté est seulement l'aspartate de soude, le glucose et la mannite sont encore fermentés mais la dose d'hydrogène dégagé est beaucoup plus faible. Une partie de l'hydrogène servant à changer l'acide aspartique en succinate d'ammoniaque.

$$CO^2H - CH^2 - CH(AzH^2)CO^2H + H^2 = CO^2H - CH^2 - CH^2 - CO^2H + AzH^3$$

Cette action est visible dans le tableau suivant, *a* représente le volume d'hydrogène dégagé; *b*, le volume d'hydrogène supposé employé à la réduction dans la quantité d'ammoniaque trouvée et *c* le volume d'hydrogène dégagé avec le même poids de glucose en présence de peptone.

	Glucose		Mannite	
a	663	1 884 cc.	887	2 995 cc.
b	1 221		2 038	
c	1 776 cc.		3 274 cc.	

Cette réduction de l'acide aspartique mérite d'être notée, puisque autrement elle n'a lieu que par l'acide iodhydrique à 180°, mais il est impossible de décider si cette réduction est d'ordre purement chimique ou si le protoplasma y joue un rôle.

A un autre point de vue ce phénomène est intéressant et montre qu'un ferment ayant, comme le Bacillus Coli, peu d'action sur les protéines, peut néanmoins intervenir pour modifier leurs produits de décomposition par putréfaction.

Les acides amidoacétique et amidopropionique ne se prêtent pas à la vie du Bacillus Coli et ne sont pas réduits par lui.

Le Bacillus Coli agit sur le *d*-galactose et le *l*-arabinose à peu près comme sur le glucose. Pour le pentose, la dose d'acide lactique est réduite de moitié, tandis que l'alcool et l'acide acétique conservent à peu près la même valeur.

Action du bacillus coli sur les formiates et lactates

Le fait que le Bacillus Coli fournit de l'acide carbonique et de l'hydrogène et pas d'acide formique, tandis que c'est l'inverse pour le bacille typhique, incite à essayer une action directe du Bacillus Coli sur les formiates. La décomposition de ces sels s'effectue suivant l'équation :

$$H - CO^2Na + H^2O = NaHCO^3 + H^2$$

Le Bacillus Coli employé à ces recherches agissait relativement peu sur une solution contenant 2 % de formiate de soude et de la peptone. Mais, la décomposition était fortement activée par la présence d'un peu de sucre. Dans le tableau suivant on a fait la déduction de l'hydrogène dû au sucre :

Formiate de soude	2 %	2 %	2 %
Glucose	0 »	0,2 »	0,4 »
Hydrogène dégagé	105 cc.	1 122 cc.	1 481 cc.

Un accroissement de pression paraît favoriser la formation d'acide formique au lieu de ses produits de décomposition.

Pression	Centimètres cubes d'acide formique normal pour 1 gr. de glucose
1 atm.	0,15
1,5 »	0,42
1,5 »	1,32

Le Bacillus Coli n'a pas d'action sensible sur l'acide lactique inactif à l'état de sels d'ammonium, calcium ou sodium et même en présence de glucose supplémentaire, la quantité d'acide lactique actif reste la même. Ceci montre que l'acide lactique actif ne provient pas d'une décomposition secondaire d'acide inactif formé en premier lieu.

Considérations théoriques

Les expériences précédentes semblent montrer que dans la fermentation du glucose et du lévulose 2 molécules entrent en jeu au moins et que la réaction principale peut être la mieux représentée par l'équation :

$$2C^6H^{12}O^6 + H^2O = 2C^3H^6O^3 + C^2H^4O^2 + C^2H^6O + 2CO^2 + 2H^2$$

que l'on peut encore écrire :

```
CH²OH                      = CH³ — CH²OH + CO² + ²H
|
CH — OH    CH²OH
---|---------------|-----------
CH — OH    CH — OH
|          |
CH — OH    CH — OH
|          |
CH — OH    CH — OH
---|---------------|-----------
CHO        CH — OH         + H²O = CH³CO²H + CO² + H²
           |
           CHO
```

D'après cela, deux groupes (CH-OH) — (CH-OH) — (CH-OH) laissés de côté, peuvent être convertis en acide lactique, ou bien partiellement décomposés en alcool, acide acétique, hydrogène et acide succinique. Cette réaction secondaire est observée dans les essais sur les variétés A et B. pour lesquelles à une réduction d'acide lactique répond une augmentation de l'acide acétique et de l'alcool.

Pour la mannite, le fait que la présence de deux groupes CH^2OH-CHOH augmente la proportion d'alcool et diminue celle d'acide acétique est significatif. On peut alors représenter la réaction sur 2 molécules, comme il suit :

```
 CH²OH                          = CH³ — CH²OH + CO² + H²
  |
  CH — OH     CH²OH
---|-------------|-------------
  CH — OH     CH — OH
  |            |
  CH — OH     CH — OH
  |            |
  CH — OH     CH — OH
---|-------------|-------------
  CH²OH       CH — OH          = CH³ — CH²OH + CO² + H²
               |
              CH²OH
```

Les groupes intermédiaires donnent ici moins d'acide lactique et plus de produits de décomposition de celui-ci. En ce qui concerne l'arabinose *l*, si l'action est du même genre que pour le glucose et la mannite, le taux d'acide lactique ne peut dépasser 30 % du poids de sucre, car sur 2 molécules, 3 atomes de carbone seulement, au lieu de 6 pour le glucose étant utilisables pour former l'acide lactique comme le montre le schéma suivant :

```
  CH²OH
---|-------------.
  CH — OH      ¦  CH²OH
  |            ¦   |
  CH — OH      ¦  CH — OH
  |            '---|-------------
  CH — OH         CH — OH
---|----------------|-------------
  CHO             CH — OH
                   |
                  CHO
```

d'autre part, l'alcool et l'acide acétique doivent représenter chacun 1 atome de carbone par molécule de sucre. L'unique expérience faite concorde convenablement avec les déductions tirées de cette figure, mais les quantités d'acide acétique et d'alcool présentent à peu près la proportion voulue avec l'acide lactique.

Le groupe CHOH-CHOH-CHOH auquel nous attribuons la formation d'acide lactique a la même composition empirique que cet acide et il produirait ce dernier en interchargeant 1 atome d'hydrogène et d'oxygène entre deux groupes terminaux ou entre le groupe terminal d'une seconde chaîne similaire dérivée d'une autre molécule de sucre.

Le groupe asymétrique inaltéré CH-OH conserverait son asymétrie dans l'acide lactique ; un tel arrangement. s'il était effectué à l'acide de réactifs ayant des molécules symétriques, donnerait sans doute de l'acide inactif, l'oxydation et la réduction faisant place à des groupements identiques aux deux extrémités de la chaîne.

```
       CH³               CH — OH             CO²H
       |                 |                   |
  H — COH           H — COH             H — C — OH
       |                 |                   |
       CO²H              CH — OH             CH³
```

Si la transformation se produit par une diastase ou par les molécules asymétriques du protoplasma, elle pourra être influencée de manière à se faire soit uniquement dans une direction, soit plus dans un sens que dans l'autre. La qualité d'acide actif formé dépendra alors non pas de la configuration antérieure mais seulement de la nature de l'organisme ou même du milieu comme Peré l'a montré

La question de l'origine de l'acide lactique peut donc être attaquée en examinant les produits obtenus avec du sucre de différentes configurations et le travail est continué dans ce sens.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 14 octobre. — Nouvelle série d'expériences relatives à l'action de l'eau oxygénée sur l'oxyde d'argent, par M. Berthelot.

L'étude de cette réaction a donné lieu à diverses discussions [1] : aussi M. Berthelot a-t-il entrepris une nouvelle série d expériences « pour dissiper tout doute relatif à la formation de peroxydes d'argent particuliers ». Elles établissent, toujours d'après l'auteur, dont nous ne faisons que résumer la réponse aux mémoires si précis de MM. Ad. Baeyer et V. Villiger, que le peroxyde d'argent formé pendant les premières périodes de la réaction, se comporte, à l'égard des acides étendus, d'une façon tout à fait différente de l'oxyde d'argent ordinaire avec lequel on a prétendu le confondre. Les mesures de toutes les données numériques : chaleurs dégagées, volumes gazeux, composition pondérale des produits, durées des transformations ont été reprises avec le concours du calorimètre et du chronomètre.

Dans la première série d'expériences, on a procédé aux opérations suivantes :

1) Formation de l'oxyde d'argent ordinaire par la réaction de la soude sur l'azotate d'argent; ces deux corps employés à équivalents égaux dans des dissolutions étendues au sein du calorimètre.

2) Action immédiate à froid de l'acide étendu (azotique, sulfurique ou lactique) sur l'oxyde d'argent ainsi précipité sans séparer l'eau mère de façon à établir les conditions et la vitesse de la régénération des sels d'argent au sein du calorimètre.

Dans la deuxième série, on a procédé aux déterminations suivantes :

I) Formation de l'oxyde d'argent ordinaire, dans le calorimètre de platine, comme ci-dessus.

II) Action immédiate de l'eau oxygénée étendue, à poids moléculaires égaux, sur cet oxyde d'argent, dans le calorimètre.

III) Action ultérieure et immédiate de l'acide azotique, sulfurique ou lactique, étendu en opérant à froid, toujours dans le même calorimètre, sur les produits de la réaction précédente.

Si l'on compare les phénomènes observés dans la réaction des acides sur l'oxyde d'argent ordinaire, d'une part, sur le peroxyde d'argent, d'autre part, on constate les résultats suivants :

1°) En opérant vers la température de 13°, avec l'oxyde d'argent ordinaire récemment précipité et mis en présence des acides sulfurique, azotique et lactique étendus à équivalents égaux, la combinaison chimique et la réaction thermique qui en résulte, sont complétées au bout de peu de minutes ; il n'y a pas d'action consécutive appréciable, même au bout d'un temps notable.

2°) En opérant vers la température de 13°, avec la substance qui résulte de l'action immédiate de l'oxyde d'argent ordinaire récemment précipité sur l'eau oxygénée étendue et en mettant aussitôt cette substance en présence des acides sulfurique, azotique, lactique étendus, dans des conditions identiques aux précédentes et sans autre manipulation, une première réaction chimique et thermique s'accomplit également en peu de minutes. Cette réaction est suivie de certaines autres beaucoup plus lentes, surtout si l'on emploie un acide faible, tel que l'acide lactique.

La chaleur qui résulte de ces deux dernières réactions, dans l'espace de quelques minutes, est minime, son dégagement paraît se poursuivre indéfiniment. Mais il cesse bientôt à cause de sa lenteur d'être perceptible dans le calorimètre.

Or, la chaleur observable avec cet instrument est beaucoup plus faible lorsqu'on opère sur la substance noire résultant de l'action immédiate de l'eau oxygénée étendue, que sur l'oxyde d'argent primitif. C'est ce qui résulte des chiffres suivants :

	Élévation de température observée rapportée à une même masse réduite en eau		Chaleur dégagée apportée à une molécule de l'oxyde d'argent primitif	
	Oxyde d'argent ordinaire	Oxyde traité auparavant par l'eau oxygénée	Oxyde d'argent ordinaire	Oxyde traité auparavant par l'eau oxygénée
Acide sulfurique. .	0°,70	0°,17	+ 18,5 cal.	+ 4,5 cal.
Acide azotique . .	0°,42	0°,19	+ 10,4 »	+ 5,3 »
Acide lactique. . .	0°,40	0°,082	+ 8,2 »	+ 2,3 »

En tenant compte de la formation d'une certaine quantité d'argent métallique dans la réaction de l'eau oxygénée, hypothèse (inexacte en fait) d'après laquelle le surplus de l'argent serait à l'état d'oxyde ordinaire, ceci aurait dû donner :

	Élévation de température		Chaleur dégagée	
	d'après l'hypothèse	trouvée	d'après l'hypothèse	trouvée
Acide sulfurique. .	0°,47	0°,17	+ 12,2 cal.	+ 4,5 cal.
Acide azotique . .	0°,28	0°,19	+ 7,0 »	+ 5,3 »
Acide lactique. . .	0°,27	0°,08	+ 5,4 »	+ 2,3 »

(1) Nous avons publié dans ce numéro les deux mémoires de MM. Ad. Baeyer et V. Villiger qui ont donné lieu à cette réponse.

On voit que les mesures expérimentales dans lesquelles n'interviennent ni appréciation personnelle ni théorie, ne laissent subsister aucun doute sur les chiffres, différences chimiques essentielles qui distinguent le peroxyde d'argent obtenu au moyen de l'eau oxygénée, de l'oxyde ordinaire — Toutes ces données calorimétriques n'expliquent pas la remarque de MM. Ad. Baeyer et V. Villiger « d'après la théorie de Berthelot, nous aurions dû recueillir 175 centimètres cubes d'oxygène, alors que nous n'en avons recueilli que 1 centimètre cube. »

La marche même du thermomètre pendant la réaction des acides étendus sur l'oxyde noir, offre une particularité digne d'attention. Cette réaction donnait lieu à une première et courte période, où la chaleur dégagée était notable ; période après laquelle le dégagement devient lent et insensible.

Or, la dissolution complète de cet oxyde noir dans les acides telle que

$$Ag^4O^3 + 4C^3H^6O^3 = 4C^3H^5AgO^3 + O + 2H^2O.$$

dégagerait :

Acide sulfurique	+ 15,7 calories	au lieu de	+ 4,5 calories	trouvé
» azotique	+ 10,5 »	»	+ 5,3 »	»
» lactique	+ 8,9 »	»	+ 2,3 »	»

Si les chiffres observés résultaient uniquement d'un commencement de transformation de l'oxyde noir en sels d'argent ordinaires ils représenteraient seulement le quart de cette transformation avec l'acide lactique, une fraction un peu plus forte avec l'acide sulfurique, près de moitié avec l'acide azotique

(Ce dernier résultat étant accru par l'oxydation de l'argent libre). Une transformation si peu avancée devrait se poursuivre et donner lieu à un dégagement de chaleur continu, ralenti sans doute, mais non ramené de suite au degré où il devient insensible. Il y a donc là l'indication d'une réaction spéciale, accomplie dans les premiers instants du contact.

Outre les déterminations précédentes, on a fait les constatations suivantes :

1°. Le volume d'oxygène dégagé par suite de la réaction de l'eau oxygénée sur l'oxyde d'argent a été trouvé égal sensiblement au volume de l'oxygène excédant sur la composition de l'eau. Les valeurs calorimétriques et gazométriques sont donc sensiblement les mêmes que celles de la chaleur et du volume dégagés par la décomposition simple de l'eau oxygénée en eau et oxygène gazeux.

2°. La décomposition directe de l'oxyde d'argent en oxygène ordinaire et argent métallique (indépendante de celle de l'eau oxygénée, provoquée par entraînement à l'aide de l'eau oxygénée, a été nulle ou à peu près nulle, pendant la période initiale.

3°) Il ne restait aucune trace d'eau oxygénée indécomposée, au sein des liqueurs traitées dans le calorimètre de platine.

4°) La sursaturation gazeuse de liquides par l'oxygène libre, dans les conditions où l'on a opéré, était minime

5°, Le précipité, traité à chaud par l'acide sulfurique étendu, fournit de l'argent métallique, dont le poids, dans les conditions décrites, a été trouvé, encore dans les essais actuels, sensiblement égal à la moitié de celui de l'oxyde dissous par l'acide sulfurique.

En somme « ces nouvelles expériences confirment l'exactitude des observations antérieures » Toutefois, il est bon de rappeler que le rapport signalé entre l'argent devenu libre et son peroxyde ne subsisterait pas dans les cas où l'on prolongerait trop la réaction au delà de la durée si clairement définie par les mesures calorimétriques. De plus, certains artifices tels que les chocs, la friction énergique, l'agitation violente et particulièrement l'introduction de l'air dans la masse altérée, ou bien l'introduction, soit de la mousse de platine, soit d'une poudre métallique ou autre : ou bien encore des variations brusques de pression, la succion, etc., accélérerait la décomposition spontanée du peroxyde peu stable produit dans les premiers moments.

La succion au moyen d'une trompe notamment, c'est-à-dire l'intervention du vide, procédé employé par M. Baeyer, est assurément un des procédés les plus efficaces pour déterminer cette destruction.

— Sur la variation des races et des espèces. Note de M. Armand Gautier.

Dans cette note l'auteur trouve une explication à certaines variations produites sur les végétaux par l'action de l'orga isme inférieur. Il admet que ces derniers agissent par coalescence de leurs cellules et protoplasmas sur les cellules et plasmas des végétaux sur lesquels ils s'insèrent. En rappelant les recherches de M. Daniel sur l'influence des greffes, sur le porte-greffe, il voit là une action protoplasmique concordant avec sa manière de voir.

— Deux hémogrégarines nouvelles des poissons. Note de MM. Laveran et F. Mesnil.

— De l'influence des variations de température sur l'évolution de la tuberculose expérimentale. Note de MM Lannelongue, Achard et Gaillard.

En somme, ni le froid modéré, ni les variations légères de température n'ont eu d'influence marquée sur l'évolution de la tuberculose. Au contraire, les variations thermiques brusques et considérables quoique compatibles avec la vie des cobayes sains, ont précipité d'une façon remarquable la marche de l'infection.

— Des ondes qui peuvent persister en un fluide visqueux. Note de M. P. Duhem.

— Eléments elliptiques de la comète 1900,c. Note de M. Perrotin.

— MM. H. Poincaré et Haton de la Goupillière sont désignés pour faire partie du Conseil de perfectionnement de l'Ecole Polytechnique.

— M. Cornu est adjoint à la Commission chargée de juger le concours du prix extraordinaire de

six mille francs, destiné à récompenser les progrès de nature à accroître l'efficacité de nos forces navales

— M. SPINEAU adresse diverses notes relatives à la gastro-acidimétrie, au pouvoir digestif de la pepsine en présence des acides et à l'action pharmacodynamique du chlorure d'acétyle.

— M A. BELLANGER adresse un Mémoire sur un projet de ballon dirigeable.

— Sur les intégrales périodiques des différentielles binômes. Note de M. DANDOGLOU.

— Sur les points d'inversion des dilutions. Note de M. Albert COLSON.

Il existe une température à laquelle la chaleur de dilution d'une solution quelconque d'un sel est nulle, en dehors de tout changement physique ou chimique. Par exemple, une solution aqueuse de sel marin ne donne lieu à aucune manifestation thermique vers 52°, si on l'étend d'eau à la même température.

De plus, si l'on dissout du sel marin dans une solution de soude ou dans une solution d'acide chlorhydrique, on observe une différence d'effet du dissolvant alcalin et du dissolvant acide, mais chaque solution possède encore un point d'inversion propre, non seulement pour les dissolutions, mais encore pour les dilutions dans ces liquides complexes

— Action de l'urée sur l'acide pyruvique. Acide homoallantoïque et pyruvile. Note de M. L. J. SIMON.

En faisant réagir de l'urée snr l'acide pyruvique à 100° pendant plusieurs heures, puis en reprenant par l'eau chaude le produit formé, lavé à l'alcool bouillant, Grimaux a obtenu le pyruvile.

Cette réaction, d'après M. Simon, se passe en deux phases : dans la première il se forme de l'homoallantoine ; dans la seconde, il se produit du pyruvile par déshydratation interne entre le carbonyle et l'un des groupes aminés.

Pour obtenir l'acide homoallantoïque, on peut laisser, abandonné à lui-même, un mélange de 2 molécules d'urée dissoute dans un peu d'eau et 1 molécule d'acide pyruvique, ou bien on ajoute de l'acide pyruvique à une solution d'urée dans l'alcool bouillant. On obtient aussi un corps cristallin qui est l'acide homoallantoïque. Si l'on évapore les eaux-mères, il se sépare du pyruvile.

L'acide homoallantoïque est en petits cristaux insolubles dans l'alcool bouillant et en général dans les solvants organiques. Il ne fond pas, il se décompose vers 155° C., tandis que le pyruvile se décompose vers 215-220°.

Il peut se titrer alcalimétriquement, tandis que le pyruvile se comporte à cet égard comme un corps neutre. Son éther éthylique se décompose sans fondre vers 195-200°.

L'acide homoallantoïque est insoluble dans l'eau froide, cependant, maintenu au sein de l'eau, il se dissocie en urée et acide pyruvique. La solution qui en résulte, évaporée dans un dessiccateur à vide, donne du pyruvile.

En somme, l'urée agit sur l'acide pyruvique comme l'uréthane : deux molécules interviennent avec une molécule d'acide et élimination d'une molécule d'eau. La semicarbazide $AzH^2COAzHAzH^2$ se comporte, vis-à-vis de l'acide pyruvique, comme une hydrazine substituée et non comme un dérivé substitué de l'urée.

— Dérivé nitré de la pentaérythrite. Note de MM. Léo VIGNON et GÉRIN.

La pentaérythrite a été préparée par l'action prolongée (15 jours) d'un lait de chaux sur un mélange de formaldéhyde et d'aldéhyde éthylique. Cette pentaérythrite fond vers 253° ; elle ne réduit pas la liqueur cupropotassique. Son dérivé nitré est en prismes incolores fondant à 138-140°, il ne présente aucune action sur la liqueur cupropotassique.

Il résulte des faits ci-dessus que les dérivés nitrés des alcools à chaîne ouverte, dont l'atomicité est égale ou supérieure à 4, manifestent des propriétés réductrices par rapport à la liqueur cupropotassique et que le dérivé tétranitré de la pentaérythrite est dénué de tonte propriété réductrice.

— Sur la phase libre du cycle évolutif des Orthonectides. Note de MM. CAULLERY et F. MESNIL.

— Les intoxications marines et la vie fouisseuse. Note de M. BOHN.

— Sur les roches éruptives du Tilai-Kamen (Oural). Note de MM. DUPARC et F. PEARCE.

— Sur la substance colorante verte extraite du sang des animaux empoisonnés par la phénylhydrazine. Note de M. Louis LEWIN.

Si l'on chauffe avec des acides minéraux, surtout l'acide azotique, le sang coagulé des animaux intoxiqués par la phénylhydrazine, ce sang devient vert. On dessèche la masse à l'air et l'on extrait à l'alcool bouillant ou la paraldéhyde. La matière verte ainsi obtenue et dénommée « hémoverdine » semble être un produit de transformation de l'hémoglobine. Sa solution est dichroïque et possède un spectre spécial différent de celui du sang des animaux empoisonnés par la phénylhydrazine.

— Le microphyte de la Piédra. Note de M. P. S. DE MAGALHAES.

— Sur le mécanisme de la formation de la perle dans le Mytilus edulis. Note de M. Raphael DUBOIS.

M. NALIS adresse des « Remarques sur les séries dont le terme général est défini par une relation de récurrence ».

Séance du 21 octobre. — Jonction d'un réseau de triangulation. Note de M. P. HATT.

— Recherches sur les poissons momifiés de l'ancienne Egypte. Note de MM. LORTET et HUGOUNENQ.

Les anciens Egyptiens avaient la plus grande vénération pour un superbe poisson de la famille des Percoïdes, le « Lates niloticus », qui habite encore en quantités innombrables les eaux du Nil, dans la haute et dans la moyenne Egypte. Certaines villes, entre autres Esnèh, vouaient un culte spécial à cette espèce ; aussi cette cité célèbre et très populeuse dans l'antiquité avait-elle reçu, depuis l'occupa-

tion gréco-romaine, le nom de « Latopolis », non seulement les habitants honoraient comme une divinité de premier ordre le poisson vivant, mais encore par d'ingénieux procédés de momification, ils s'efforçaient de le préserver de toute destruction. Ces poissons sont admirablement conservés ; tous les individus d'une taille un peu considérable montrent sur un des flancs, une section longitudinale, destinée à laisser pénétrer à l'intérieur de la région abdominale, la saumure dans laquelle on devait les plonger. Les analyses chimiques, pratiquées par M. Hugounenq, ont appris que les poissons conservés subissaient tout simplement une macération plus ou moins prolongée dans les eaux fortement saumâtres des lacs de natron situés dans différentes parties de l'Egypte, puisqu'ils étaient ensuite entourés d'une couche de vase chargée de substances salines, maintenues par un bandage habilement appliqué.

Ces momies se sont très bien conservées, pendant 25 siècles au moins.

— Sur un nouveau gisement de mammifères de l'Eocène moyen à Robiac, près Saint-Mamert (Gard). Note de MM. Depéret et Carrière.

— M. R. Zeiller fait hommage à l'Académie d'une notice sur la flore houillère du Chansi (Extrait des *Annales des Mines*, avril 1901).

— La limite des réactions chimiques et celle du produit PV dans les gaz. Mémoire de M. A. Ponsot.

— M. Folie adresse une note portant pour titre : « Une réaction inéluctable en astronomie sphérique ».

— M. Moritz adresse une note accompagnée de diverses pièces annexes concernant la télégraphie sans fil.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la *Correspondance* :

1°) Un nouveau volume des œuvres de Christiaan Huyghens, publié par la Société hollandaise des science, tome IX, *Correspondance* (1685-1690).

2°) Le traité de zoologie concrète de MM. Yves Delage et Edgard Hérouard, tome II, les *Cœlentérés*.

— Diamètres de Jupiter obtenus avec l'équatorial Brunner de l'Observatoire de Lyon. Influence du grossissement. Note de M. J. Guillaume.

— Sur les chaînes secondaires. Note de M. G. Kœnigs.

— Sur les groupes de substitutions. Note de M. G. A. Miller.

— Sur les équations différentielles linéaires de second ordre à coefficients algébriques de deuxième et troisième espèce. Note de M. Paul J. Suchar.

— Sur deux classes particulières de congruences de Ribaucour. Note de M. A. Demoulin.

— Sur les variations de l'aimantation dans un cristal. Note de M. Wallerant

Cette note a pour but de faire connaître des formules trigonométriques qui permettent de calculer l'induction à l'intérieur d'un cristal et ses cosinus directeurs en fonction des cosinus directeurs du champ.

— Action des bases pyridiques sur les quinones tétrahalogénés. Dérivés hydroquinoniques. Note de M. Henri Imbert.

Les bases pyridiques, dont les deux positions α sont libres, réagissent sur le bromanile et le chloranile pour donner des corps de la forme :

$$RC^5H^3Az - C^6X^2O^2.\,OH \quad \text{ou} \quad \begin{matrix} R \\ OH \end{matrix}\!\!>\!C^5HAz = C^6X^2O^2.$$

La fonction quinonique persiste bien dans ces corps. Soumis à l'action d'une solution concentrée d'anhydride sulfureux à l'ébullition, le dérivé du chloranile donne l'acide pyridylmonochlorhydroquinone sulfonique.

Les eaux-mères séparées de ce nouveau composé, traitées par l'acétate de soude, donnent un précipité jaune, qui est le sulfate de pyridyloxydichlorhydroquinone.

— Sur l'oxydation des carbures benzéniques au moyen du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique. Note de M. Fournier.

L'auteur a cherché à appliquer cette méthode d'oxydation aux carbures benzéniques auxquels elle n'avait pas été appliquée. Il indique d'opérer ainsi : A un mélange de 90 grammes de carbure et de 300 grammes d'acide sulfurique ($d = 1{,}53$) on ajoute 70 grammes de bioxyde de manganèse régénéré, par portion de 5 à 7 grammes et en agitant fréquemment. L'opération se fait entièrement à froid. On sépare par les procédés ordinaires. De cette manière, on a obtenu avec l'o-xylène, 53 grammes d'aldéhyde o-toluique pour 450 grammes d'o-xylène, soit un rendement de 3 grammes $^0/_0$, on a récupéré 320 grammes d'o-xylène inaltéré.

Le pseudocumène a donné un aldéhyde bouillant à 224-226°, rendement 22 $^0/_0$. Le paracymène a donné une petite quantité d'aldéhyde cuminique, dont la phénylhydrazone fond à 128-129° C. Avec l'éthylbenzène on obtient à la fois de l'acétophénone et de l'aldéhyde benzylique.

— Action de l'ammoniaque sur le chlorure de benzyle et condition de formation de la benzylamine. Note de M. René Dhommée.

Il résulte des expériences décrites dans cette note, que la benzylamine se forme surtout en présence d'un grand excès d'ammoniaque. Le rendement en benzylamine atteint 44,5 $^0/_0$ de chlorure de benzyle. Pour préparer la benzylamine, il est préférable de se contenter d'un rendement de 42,6 $^0/_0$ et de n'employer que 15 litres au lieu de 30 litres d'alcool. La richesse alcoolique du dissolvant n'intervenant pas dans la réaction, l'alcool pourra être pris à 60°.

— Sur l'amine dérivée du prétendu binaphtylène-glycol. Note de M. R. Fosse.

L'amine que l'on a fait dériver à faux du binaphtylène-glycol dérive du dinaphtoxanthène. C'est la bisdinaphtoxanthèneamine.

Les hydracides la décomposent, sans formation de sel, en donnant un sel ammoniacal et du monochloro ou bromodinaphtoxanthène.

La solution de l'amine dans les hydracides, additionnée de $PtCl^4$, donne du chloroplatinate d'ammoniaque et un chlorure double de platine et de dinaphtoxanthène.

— Dérivés nitrés de l'arabite et de la rhamnite, constitution de certains éthers nitriques. Note de MM. Léo Vignon et F. Gérin.

La d-arabite et la rhamnite pentanitrées réduisent énergiquement la liqueur cupro-potassique.

Comment peut-on interpréter les propriétés réductrices des éthers nitriques de certains alcools (érythrite, mannite, dulcite, arabite, rhamnite) ?

Les formules planes de ces alcools les représentent comme formés par des chaînes renfermant un certain nombre de groupes (—CHOH) terminés par (— CH^3) ou CH^2OH. Par la nitration, les groupes CHOH transformés en $CHAzO^3$ deviennent acides. Si ces groupes sont suffisamment nombreux dans la molécule, le dérivé nitré du groupe alcoolique primaire terminal (CH^2OH) s'oxyde et donne un groupe hydrate d'aldéhyde :

$$-\mathrm{CH}\begin{matrix}\diagup \mathrm{OH}\\ \diagdown \mathrm{OH}\end{matrix}$$

Dès lors, la nitration des alcools à chaîne ouverte, d'atomicité égale ou supérieure à 4, peut être représentée ainsi :

Dans une première phase, l'acide nitrique oxyde le groupement terminal CH^2OH, en même temps qu'il éthérifie le groupement du centre CHOH.

Dans une seconde phase, l'acide nitreux réagit sur l'hydrate d'aldéhyde, en donnant un dérivé isonitré, qui réduira évidemment la liqueur cupropotassique. En effet, on aura les deux réactions successives :

$$-\mathrm{CH}\begin{matrix}\diagup \mathrm{OH}\\ \diagdown \mathrm{OAzO}\end{matrix} + \mathrm{KOH} = -\mathrm{CHO} + \mathrm{AzO^2K} + \mathrm{H^2O}.$$

L'aldéhyde formée réduisant ensuite l'oxydule cuivrique.

Cet éther d'hydrate d'aldéhyde ne peut se former que lorsque la somme des groupements acides en AzO^3 dans la molécule est au moins égale à 2, c'est-à-dire lorsque la chaîne interne acquiert des propriétés suffisamment acides pour permettre la formation du groupe terminant l'hydrate d'aldéhyde et de son éther.

L'influence de cette chaîne de groupements acides est mise en évidence par ce fait que l'éther nitrique de la pentaérythrite de Tollens

$$\mathrm{AzO^3CH^2} - \mathrm{C}\begin{matrix}\diagup \mathrm{CH^2AzO^3}\\ - \mathrm{CH^2AzO^3}\\ \diagdown \mathrm{CH^2AzO^3}\end{matrix}$$

ne possède aucune propriété réductrice.

— Sur l'acide glycérophosphoreux et les glycérophosphites. Note de MM. A. et L. Lumière et Perrin.

On ajoute peu à peu à 137 parties de trichlorure de phosphore, 100 grammes de glycérine, on refroidit par un courant d'eau le mélange qui tend à s'échauffer. Pour isoler l'acide glycérophosphoreux, on traite le produit par l'oxyde d'argent humide, HCl est précipité, on filtre et on sature l'acide glycérophosphoreux par de l'oxyde d'argent humide, ou bien l'on sature directement par de la chaux, on filtre et traite par l'alcool qui dissout $CaCl^2$ et précipite le glycérophosphite de chaux.

— Sur une nouvelle Microsporidie *Plistophora mirandellæ*, parasite de l'ovaire de l'*Alburnus mirandellæ*. Note de MM. Vaney et A. Conte.

— L'histolyse saisonnière. Note de M. Bohn.

Les faits consignés dans cette note nous montrent, une fois de plus, *la grande importance des intoxications externes* et internes qui s'exercent sur l'évolution des êtres vivants, et en particulier le *rôle des Algues* au sein des eaux marines. Il serait intéressant de les rapprocher des phénomènes causés par la vie parasitaire, c'est-à-dire ayant lieu dans les milieux toxiques.

— Sur quelques fougères hétérosporées. Note de M. B. Renault.

— Développement de l'embryon chez le lierre (*Hedera Helix*). Note de M. Ducamp.

— Inertie rétinienne relative au sens des formes. Note de MM. A. Broca et D. Pulzer.

— M. Gravaris adresse une note sur l'expression du coefficient de Poisson dans les solides imparfaitement élastiques.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Procès-verbaux des séances du comité de chimie

Séance du 9 octobre 1901

M. Alphonse Wehrlin est nommé rapporteur des travaux du comité de chimie pour les séances générales de la Société.

Succédané de la gomme Sénégal. — Le produit, envoyé par M. Stelzer, a été examiné par M. Oscar Scheurer Le résultat de cet examen est consigné dans le rapport suivant, adressé par le rapporteur au comité, qui en approuve les termes.

Thann, 7 octobre 1901.

« Messieurs,

« Vous m'avez chargé d'examiner un produit qui vous a été adressé par M. le Dr Stelzer, de Char-« lottenburg, sous le nom de *Gummi-Surrogat* et qu'il propose comme substitut de la gomme arabique « dans les divers emplois industriels.

« Voici les caractères chimiques et physiques du produit de M. Stelzer :

« Il répand une odeur de formol et a l'aspect d'un empois ordinaire incolore, légèrement translucide.

« Il est insoluble dans l'eau, soit froide soit chaude, et ne s'y divise pas.

« La teinture d'iode lui communique une coloration bleu foncé.

« Il ne réduit pas la liqueur de Fehling.

« La solution de tannin le précipite en le coagulant.

« *Conclusion.* — Le *Gummi-Surrogat* de M. Stelzer est un empois de fécule ou de manioc, dont l'em-« ploi est limité à ceux de ces produits eux-mêmes.

« Comme M. Stelzer n'avait pas indiqué le *poids* de son *Gummi-Surrogat*, je n'ai pas déterminé sa « contenance en matière sèche.

« Oscar Scheurer. »

Charge de la soie. Moyen de reconnaître l'étain. — Le comité, après avoir pris connaissance du procédé de M. Jules Persoz, vote l'insertion de sa note au procès-verbal :

Procédé pour reconnaître rapidement, par voie humide, la charge à l'étain dans une soie, par M. Jules Persoz.

Messieurs,

Dans le Bulletin de juillet dernier de la Société se trouve la description d'un procédé, indiqué par M. Aug. Romann, pour reconnaître la charge à l'étain ou à l'alumine d'une soie. L'auteur recommande un essai de teinture en alizarine, avec addition de craie. Ce moyen a l'avantage de permettre entre les pièces écrues, dites *pongées*, importées de l'Extrême-Orient, une sélection rapide, de manière à n'accepter pour la teinture ou l'impression que les tissus exempts de charge.

A ce propos, je crois devoir rappeler que, depuis longtemps, les teinturiers dégraisseurs de Paris, ayant journellement à mettre en couleur ou en noir des robes de noces, recherchent, d'une manière analogue, par une teinture en *bois de campêche*, les charges à l'étain que ces étoffes peuvent contenir, et que la présence de l'alumine se trouve révélée en même temps

J'ai utilisé cette méthode il y a cinq ans d'une façon en quelque sorte officielle, lors d'une expertise que m'avait confiée la Justice de paix du XVIe arrondissement de Paris. Un échantillon du tissu en litige, teint en campêche, figurait à mon rapport, daté du 27 mai 1896.

Le procès, plaidé devant toutes les juridictions eut, à l'époque, un grand retentissement, parce qu'il servit à trancher une question de principe importante, à savoir si l'on devait faire remonter aux fabricants de tissus eux-mêmes la responsabilité des accidents survenus, lors des teintures ultérieures en raison de la charge incorporée à ces tissus. Les intéressés firent, d'ailleurs, imprimer et distribuer le rapport à plusieurs milliers d'exemplaires,

Le moyen d'investigation au campêche, comme celui à l'alizarine, suppose que les échantillons à essayer sont blancs ou peu colorés. Ces procédés ne sont, évidemment, pas applicables avec des soies noires ou de nuances foncées.

Faisant allusion à la méthode générale d'analyse, M. Romann a soin de rappeler que : « Pour reconnaître la charge à l'étain, on avait recours, jusqu'à présent, à l'incinération. »

Le moment m'a donc paru opportun de faire connaître à la Société le tour de main que j'emploie, depuis une quinzaine d'années, pour rechercher la charge à l'étain dans toutes sortes de fils et tissus de soie du commerce, en évitant justement cette incinération qui oblige à procéder à une analyse souvent délicate.

Dans un tube d'essai, on introduit une petite quantité de la soie à expérimenter et on la chauffe avec de l'acide chlorhydrique concentré. La dissolution de la matière organique et des mordants ou charges métalliques qui peuvent l'accompagner a lieu presque instantanément. On fait bouillir pendant quelques instants, pour assurer mieux cette dissolution. On étend d'eau, on filtre, s'il est resté quelques gru-

meaux ; enfin, on éprouve le liquide par l'hydrogène sulfuré. S'il y a de l'étain, on obtient aussitôt le précipité jaune caractéristique. L'essai ne demande pas plus de cinq minutes.

Lorsque la soie à analyser est noire, on peut, afin de suivre mieux l'opération, commencer par enlever la plus grande partie de la couleur, mais ce n'est pas indispensable.

Noir campêche sur naphtolate de soude. — M. Langer, dans son pli cacheté, N° 945, du 21 décembre 1896, donne la recette d'un noir qu'il applique sur tissu préparé en naphtol. Ce noir renferme une forte dose de chlorate de potasse ; le mordant employé est le nitroacétate de chrome à 30° B, obtenu par réduction du bichromate par la glycérine en présence d'acides nitrique et acétique.

L'examen de ce pli est envoyé à M. Frey.

Réserve bleu de Prusse sous azoïques. — M. Langer a fait ouvrir un pli cacheté, N° 944, du 21 décembre 1896, dans lequel il décrit la recette d'un bleu de Prusse, réservant le plaquage en azoïques.

Ce bleu diffère du bleu de Prusse ordinaire en ce qu'il renferme plus d'acide oxalique.

L'auteur réclame la priorité de cette application sur celle qui a été faite du même procédé de M. Marius Richard.

Cette question est renvoyée à l'examen de M. Frey.

Réserves sous couleurs vapeur sur laine. — Le pli cacheté N° 635, déposé le 3 décembre 1890, par M René Kœchlin, contient un procédé de réserve à la poudre de zinc et un choix de couleurs qui se prêtent à ce genre de fabrication.

Le comité charge M. J. Dépierre de l'examen du pli de M. René Kœchlin.

Traitement électrolytique des minerais de cobalt et de nickel. — Le pli cacheté N° 663, déposé le 19 juin 1891, par M. Le Roy, décrit un procédé applicable aux minerais de cobalt oxydés que l'on rencontre principalement en Nouvelle-Calédonie ; il est basé sur la solubilité des protoxydes CoO et NiO, à *l'état naissant*, dans les solutions ammoniacales des sels d'ammonium et sur l'insolubilité relative des oxydes de fer et de manganèse dans ces conditions.

L'examen de ce pli est renvoyé à M. E Wild.

Production sur laine de fonds noir d'aniline, brun de phénylène-diamine, gris à l'acide gallique ou au tannin, rouge ou cuivre à l'alizarine et réserve au sel d'étain sous certains de ces fonds. — Pli N° 629, du 10 septembre 1890, d'Horace Kœchlin.

Pour le noir d'aniline. — Foularder la laine chlorée en sulfate d'aniline, sécher, imprimer un mélange de bichromate de potasse et de nitrate de fer.

Pour le bleu. — Foularder la laine chlorée en chlorhydrate de diamidodiméthylaniline et α-naphtol, imprimer du bichromate de potasse et sécher.

Pour le brun. — Comme pour le noir en remplaçant le sulfate d'aniline par le sulfate de paraphénylènediamine.

Pour le gris. — Plaquer en acide gallique, tannin ou cachou et surimprimer du pyrolignite de fer.

Pour le rouge et le cuivre. — Plaquer en alizarate ou en nitroalizarate de soude, imprimer un sel d'alumine ou de chrome et vaporiser 2 minutes au Mather et Platt.

Comme enlevage sur certains de ces fonds. — L'auteur a employé le sel d'étain, de 500 à 1500 grammes par litre, suivant le dessin.

L'examen de ce pli est remis à M. C. Favre.

Antimonine. Rapport de M. Frey. — Le comité, après avoir entendu la lecture du rapport de M. Frey sur l'antimonine, adopte ses conclusions et vote l'insertion de ce travail au procès-verbal.

Rapport de M. Frey sur la lettre de M. Bagh.

Messieurs,

Le comité de chimie m'ayant prié d'examiner une lettre de M. Bagh, concernant l'emploi dans l'industrie, du lactate double d'antimoine et de chaux, je viens vous soumettre le résultat de ce travail.

Le lactate double d'antimoine et de chaux, qui porte, dans le commerce, le nom d'antimonine, sert, depuis quelques années, à la fixation des couleurs basiques au tannin. Nous employons ce produit, depuis environ deux ans, dans les mêmes proportions que l'émétique, et nous avons toujours été satisfaits des résultats obtenus. Comme l'antimonine donne une dissolution légèrement colorée, il est prudent de ne pas s'en servir pour des nuances très claires. Nous employons également l'antimonine pour l'article tannin rongé à la soude caustique et teint en couleurs basiques et toujours dans la même proportion que l'émétique.

M. le Dr Franz Düring (*Färber-Zeitung*, XI Jahrgang, 1900, Heft 20) a fait un travail complet sur l'antimonine et M. Bagh y trouvera tous les renseignements techniques qui pourront l'intéresser.

En résumé, le lactate double d'antimoine et de chaux peut être employé à proportion égale, à la place du tartrate double d'antimoine et de potassium, et comme l'antimonine coûte environ 50 % de moins que l'émétique, son emploi dans l'industrie va se généraliser.

A. Frey.

Le comité charge M. Wehrlin de préparer un rapport de chaque séance du comité de chimie, destiné à être lu à la séance mensuelle de la Société industrielle et à être publié dans les procès-verbaux des réunions générales.

TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES

PAR ORDRE DE PUBLICATION

Contenues dans la IIe partie (IIe semestre de l'année 1901) du tome XV (4e série)

du *Moniteur Scientifique*

JUILLET 1901. — 715e Livraison

Vingt-cinq ans d'études stéréochimiques ; Coup d'œil d'ensemble et rétrospectif, par le Prof. P. Walden (de Riga), p. 421.

Observations à propos de l'eau oxygénée commerciale, par M. G. Arth, p. 435.

Sur un nouveau milieu pour les anaréobies, par M. Edmond Martelly, p. 437.

Éclairage

Le pétrole et la chimie des naphtènes, par M. E. Schell, p. 440.

Utilisation des déchets de l'industrie des huiles minérales, par M. F. Ulzer, p. 450.

Cellulose

Sur les solutions sulfitiques résiduelles dans la préparation de la cellulose, par M. Heinrich Seidel, p. 451.

Sur les solutions sulfitiques résiduelles dans la préparation de la cellulose, par M. H. Seidel, p. 455.

Sur le développement de l'industrie du bois, p. 456.

Sucre

Etude de la triple saturation au point de vue chimique, par M. Andrlik, p. 457.

Les mélasses et résidus analogues de sucrerie, par MM. Andrlik, K. Urban et V. Stanck. p. 460.

Varia

Remarques sur l'analyse des vins, par M. F. Bolm, p. 466.

Sur le rôle de l'acide humique dans la nature, par M. H. Borntraeger, p. 470.

Académie des Sciences

Séance du 13 *mai,* p. 471. — *Séance du* 20 *mai,* p. 472. — *Séance du* 28 *mai*, p. 473. — *Séance du* 3 *juin,* p. 475. — *Séance du* 10 *juin,* p. 477.

Société industrielle de Mulhouse

Procès-verbaux des séances du Comité de chimie. Séance du 17 *avril* 1901, p. 479. — *Séance du* 15 *mai* 1901, p. 480.

Société industrielle de Rouen

Revue des brevets

Brevets pris à Berlin, Londres, etc.

Combustibles. — Éclairage. — Allumettes. — Gaz, p. 145. — Composition inflammable pour allumettes, par L. et A. Purgotti, p. 145. — Perfectionnement à la préparation de masses inflammables sans phosphore, par N. Truillet, p. 145. — Procédé de purification des huiles minérales, pétroles, huiles de schistes bitumineux et autres analogues, par T. Macalpine, p. 145. — Procédé de préparation de corps incandescents, par R. A. Nielsen, p. 145. — Procédé d'épuration des huiles minérales, par The alcohol Syndicate, p. 145. — Procédé de fabrication continue du gaz à l'eau, par E. F. H. Claus, p. 145. — Procédé pour épurer le gaz à l'eau et notamment le débarrasser de sa teneur en fer par oxydation partielle, par J. E. Goldschmidt, p. 145. — Procédé de fabrication de corps incandescents électriques, par H. Zehrlaut, p. 145. — Substance réfractaire pour manchons à incandescence, par Gustave Daubenspeck, p. 146. — Procédé de fabrication de corps incandescents inaltérables à base de chaux, par H. Helmecke, p. 146. — Procédé pour préparer le gaz à l'eau au moyen de charbons bitumineux, par E. Fleischer, p. 146. — Composition pour épurer le gaz acétylène, par R. Goodwin, p. 146. — Procédé pour épurer les gaz hydrocarbonés, en particulier l'acétylène, par J. H. Exley, p. 146. — Procédé pour protéger le carbure de calcium de l'action de l'humidité et régulariser sa décomposition au contact de l'eau, par C. H. Wornsop, p. 146. — Procédé de préparation de corps pour lumière à incandescence, par Rudolf Langhans, p. 146. — Procédé pour transformer l'acide carbonique en oxyde de carbone, par Denis Lance et Arthur Guinard, p. 146. — Procédé de fabrication d'un gaz riche en hydrogène et méthane pour le chauffage et la production de force motrice, par Richard Escales, p. 146. — Masse inflammable pour allumettes de sûreté, par Hermann Priester, p. 146. — Production de lumière au moyen de chaux portée à l'incandescence par l'acétylène, par Allgemeine carbid und acetylen-gesellschaft, p. 146. — Procédé pour brûler l'alcool sans danger, par Arnold Kern, p. 147. — Procédé pour la fabrication de manchons pour l'éclairage à l'incandescence, par William Philippsthal, p. 147. — Procédé de fabrication de manchons à incandescence avec squelette métallique, par Rudolf Langhans, p. 147. — Procédé de préparation de manchons à incandescence au moyen d'oxydes supérieurs de thorium, par Paul Drossbach, p. 147. — Procédé pour produire du gaz d'éclairage au moyen de colophane, par Wenzl Knapp et Richard Steilberg, p. 147. — Procédé pour purifier l'acétylène, par Ignace Pfeiffer, p. 147. — Procédé pour préparer un carbure mélangé de chlorure de calcium, par Olaf Borch et Lauritz Peterssen Hoüd, p. 147. — Appareil de carburation, par Georges de Roussy de Sales, p. 147. — Appareil de carburation, par « Brilliant » Luftgas-werke Frisch et Cie, p. 147. — Elévation du point d'inflammation et de la densité des huiles d'éclairage, par J. W. Gatehouse, p. 147. — Préparation de l'acétylène, par C. Kellner, p. 147. — Obtention de l'acétylène et des produits accessoires, par G. J. Atking, p. 147.

Poudres et matières explosives, p. 147. — Procédé de fabrication d'une poudre à tirer à base de

nitrocellulose, par J. Okell, p. 147. — Procédé de préparation de poudre pour armes à feu, par J. Okell, p. 148. — Perfectionnement à la fabrication des explosifs à base de nitroglycérine, par T. H. Kelly, G. W. Bell et R. N. Kirk, p. 148. — Perfectionnement à la fabrication des explosifs nitrés, par T. A. Kelly, G. W. Bell et R. N. Kirk, p. 148. — Perfectionnement à la fabrication des explosifs à base de picrates, par C. H. Curtis, p. 148 — Procédé pour ramener la nitrocellulose à l'état amorphe, par Alfred Luck, Brenteote, Kent et Charles Frederick Gross, p. 148. — Production d'explosifs, par C. E. Hictel, p. 148.

Essences volatiles. — Parfums, p. 148. — Procédé de séparation d'alcool phénylpropylique pur de ses mélanges avec l'alcool cinnamique, par Schimmel et Cie, p. 148. — Procédé de préparation de parfums artificiels, par Actien Gesellschaft für Anilin fabrikation, p. 148. — Essence artificielle de jasmin, par Heine et C°, p. 149. — Chlorométhylsalicylate de thymol, par Farbenfabriken, p. 149. — Procédé de préparation d'un dérivé de l'ionone, par Johann C. W. Tiemann, p. 149. — Dérivés de la vanilline, par Vereinigte Chininfabriken, p. 149. — Procédé de préparation de l'ionone au moyen de cyclocitral et d'acétone, par Haarmann et Reimer, p. 149. — Procédé pour préparer le santalol, par Heine et Cie, p. 149.

Métallurgie. — Métaux, p. 150. — Traitement des minerais sulfurés, par James Swinburne, p. 150. — Procédé pour souder l'aluminium et les alliages d'aluminium, par Ferd. Krieger, p. 150. — Traitement des minerais, par J. H. Lee, p. 150. — Extraction de l'or des minerais, par Golden Link Consolidated Gold Mines et H. J. Phillips, p. 150. — Traitement des minerais d'or et d'argent, par E. Petersson, p. 150. — Fabrication d'alliages, par Société anonyme, Commentry-Fourchambault, p. 150. — Traitement des minerais en vue de l'extraction du plomb pur, etc., par A. Germot, p. 150. — Procédé de désoxydation des métaux, par F. Krupp, p. 150. — Procédé de séparation du nickel des métaux dont les hydroxydes sont solubles dans l'ammoniaque et obtention d'un nouveau sel de nickel, par Hans, A. Frash, p. 150. — Procédé de traitement des minerais arsenifères sulfurés, par The intractable Ore Treatment C°, p. 151.

Electrochimie. — Galvanoplastie, p 151. — Procédé d'épuration des eaux salées, par Glenk, Kormann et Cie, p. 151. — Procédé d'épuration des eaux salées, par Glenk, Kormann et Cie, p. 151. — Procédé et appareil pour l'électrolyse des solutions de chlorures alcalins, par Société anonyme suisse de l'industrie électrochimique « Volta », p. 151. — Procédé pour la production électrolytique de nickel ductile ou de métaux de la même famille, ainsi que pour la production d'alliages de ces métaux, par Moritz Kugel, p. 151. — Procédé pour la préparation électrolytique des benzidines, par Walter Löb, p. 151. — Procédé pour la préparation électrolytique des benzidines, par Chemische fabriken vorm. Weiller-Ter Meer, p. 151. — Procédé de réduction de corps nitrés, par C. F. Böhringer et fils, p. 152. — Production électrolytique du zinc, par Georg Eschellmann, p. 152. — Procédé pour rendre actif l'oxygène obtenu par électrolyse, par C F. Böhringer et fils, p. 152. — Procédé pour régénérer par voie électrolytique l'acide chromique des solutions de sels de chrome, par Friedrich Darmstädter, p. 152. — Procédé pour la précipitation électrolytique des métaux, par Emile Louis Dessole, p. 152. — Appareil pour l'obtention d'alcalis caustiques par électrolyse de sels fondus, par Charles Ernest Ackermann, p. 152 — Appareil pour l'obtention d'alcalis caustiques par électrolyse de sels fondus, par Charles Ernest Ackermann, p. 152. — Electrolytes, par A. Marino, p. 152. — Matériaux pour isoler les conducteurs électriques, par J. Jungbluth, p. 152. — Décapage électrochimique des surfaces métalliques, par Verein. Electricitäts-Actien-Gesellschaft, p. 152. — Procédé pour chauffer par le courant électrique des gaz pouvant servir à fondre des métaux, à réduire des oxydes métalliques, etc., par A. Petersson, p. 153.

Produits chimiques, p. 153. — Procédé de fabrication de fluorures et de fluo-silicates alcalins, par R. Reinecker et W. Schmeisser, p. 153. — Procédé de préparation des cyanures, par Adolf Frank, p. 153. — Procédé de fabrication de cyanures au moyen de carbures, par Adolf Frank, p. 153. — Procédé pour fabriquer des sulfates et du chlore au moyen de chlorures, par Adolf Clemm, p. 153. — Procédé pour obtenir des solutions ammoniacales d'oxyde cuivrique à teneur élevée en cuivre, par Emil Bronnert, Max Fremery et Johann Urban Oberbruch, p. 153. — Extraction de l'oxyde et du carbonate de zinc des solutions de zinc renfermant du carbonate d'ammoniaque et de l'ammoniaque, par Gilbert Rigg, p. 154. — Procédé de fabrication de blanc de plomb, avec emploi de tambours tournants, par Jules Auguste de la Fontaine, p. 154. — Procédé pour la fabrication des nitrites, par Frères Flick, p. 154. — Obtention de tungstates alcalins, par G. T. Holloway et H. W. Lake, p. 154. — Procédé de préparation d'acide phosphorique, par Frank A. van Denbergh, p. 154. — Production simultanée d'oxyde de zinc et de nitrites, par Edw. D. Kendall et Ferdinand F. Cimiotti, p. 154. — Appareil pour la préparation de l'anhydride sulfurique au moyen de substances de contact, par W. Hasenbach, représentant Verein chemischer fabrik, p. 154. — Nouveau composé de titane, par H. Spence, p. 154. — Procédé de préparation simultanée d'alumine, de plâtre, de sulfate de baryte, chlorure de calcium, etc., par M. E. Rothberg, p. 154. — Préparation d'oxychlorure de mercure, par Rosario Torchia, p. 154. — Composé de silicium et d'hydrogène, par Ampère électrochemical C°, p. 154. — Procédé de préparation de sels solubles, par Ichthyol gesellschaft, p. 154. — Procédé de préparation de la paraxanthine, par F. Böhringer et fils, p. 154. — Préparation d'un dérivé ammoniacal de la saccharine, par Léon Cerf, p 155. — Nucléine ferrugineuse, par Fabriques chimiques, p. 155. — Procédé de préparation d'homologues de la xanthine, par C. F. Bœhringer et fils, p. 155. — Procédé de préparation d'aldéhydes aromatiques amidées, par C. F. Bœhringer et fils, p 155. — Procédé de préparation d'acide triméthylpseudo-urique, par C. F. Bœhringer et fils, p 155. — Méthylpropylcarbinoluréthane, par Farbenfabriken, p. 155. — Procédé de préparation de composés solubles de quinine et de caféine, par Aisik Kreidmann, p. 155. — Procédé de préparation d'éther diéthylique, par George H. Benjamin, p. 155. — Procédé de préparation de méthoxycaféine, par C. F. Bœhringer et fils, p. 155. — Aldéhyde nitrotoluique, par Société chimique des usines du Rhône, p. 156. — Aldéhyde nitrotoluique, par Société chimique des usines du Rhône, p. 156. — Composé acétonique de l'aldéhyde nitrométatoluique, par Société chimique des usines du Rhône, p. 156. — Procédé pour obtenir de la potasse caustique purifiée au moyen d'une solution de potasse renfermant du chlorure de potassium, par Salzbergmerk Neu-Strassfurt, p. 156. — Procédé de préparation d'anhydrides d'acides

mixtes, par Knoll et Cie, p. 156. — Procédé pour obtenir de la trinitronaphtaline $\alpha_1\beta_2\alpha_4$ à côté de dinitronaphtaline $\alpha_1\alpha_3$, par Kalle et Cie, p. 156. — Procédé pour obtenir des éthers formiques chlorés des alcools, des phénols et des dérivés phénoliques contenant des groupes oxhydryles libres, par Farbenfabriken vorm. F. Bayer et Cie, p. 156. — Procédé pour fabriquer des carbures alcalino terreux au moyen des sulfates ou sulfures correspondants, par Claude-Marie Joseph Limb, p. 156. — Procédé de préparation d'amidures de métaux alcalins, par Deutsche Gold-und Silberscheideanstalt, p 156. — Procédé pour obtenir des éthers carbonés aliphatiques, par Farbenfabriken vorm. Bayer et Cie, p. 156. — Procédé de fabrication d'acide acétique au moyen d'acétate de chaux brut, par Chemische Fabrik Rhenania, p. 157. — Procédé de préparation de l'acide acétique, par J. Behrens, p. 157. — Procédé pour fabriquer de l'acide borique au moyen de borates bruts, avec obtention simultanée de chlorates, par Charles Eliston Moore, p. 157. — Procédé pour purifier les eaux salées, par Saline Schweizerhalle, p. 157. — Procédé pour obtenir du permanganate de potasse au moyen d'ozone, par Farbenfabriken vorm. Bayer et Cie, p. 157. — Fabrication de chlorure de sodium pur et de sulfate de soude, par H. Baker et E. Haworth, p. 157. — Préparation d'une nouvelle matière dulcifiante, par C. Cerf, p. 157. — Caséine imperméable, par Chemische Fabrik auf Actien, p. 157. — Désinfectants, par Stackmann et Retschy's Fabrik, p 157. — Préparation du peroxyde d'hydrogène et d'autres peroxydes, par T. Drescher, p. 157. — Obtention de solution de zinc exemptes de fer et de manganèse, F. A. Gasch, p. 157. — Production d'alcali, de chlore, etc., par P. J.-J. Roubertie, p. 157. — Purification du graphite, par E. Teisler, p. 158. — Procédé général de préparation des di-alcalis cyanamides, par Deutsche Gold et Silber Scheide Anstalt autrefois Kœssler, p. 158. — Procédé de préparation d'acide cyanméthylanthranilique, par Farbwerke Mühlheim, p. 158. — Procédé de préparation d'acide acétylsalicylique, par L. Lederer, p. 158. — Procédé de fabrication d'un nouveau produit pharmaceutique, par Farbenfabriken, p. 158.

Céramique. — Verres. — Émaux. — Couleurs minérales, p. 158. — Procédé pour donner un trouble blanc aux verres et émaux par l'addition d'acide titanique, par Wuppermann et Cie, p. 158. — Préparation de couleurs à base d'or pour verre, etc., par Ludwig Ziegenbruch, p. 158. — Procédé pour l'application des couleurs céramiques, par Société Lefranc et Cie, p. 158. — Procédé de préparation de jaune de chrome, par Berthold Redlich, p. 159. — Procédé pour obtenir des couleurs à l'huile durables, par Paul Hermann, p. 159. — Procédé pour préparer des couleurs au moyen de terres rares, par Chemische Fabrik Rummelsburg, p. 159. — Production de couleurs, par T. J. O'Sullivan, p. 159. — Obtention d'émaux, par A. E. et E. Peyrusson, p. 159.

Chaux. — Ciments. — Matériaux de construction, p. 159. — Procédé et appareil pour la production continue de chaux hydratée et d'acide carbonique par la calcination du carbonate de chaux, par Christian Westphal, p. 159. — Procédé pour la production de la pierre artificielle ou d'une masse pierreuse, au moyen de chaux vive et de sable, par Lewis Peterford, p. 159. — Procédé pour la production de la pierre artificielle, par Alphonse Denayer, p. 159. — Procédé pour empêcher l'éclatement du bois, par Jules Wallof, p. 159. — Préparation d'une masse pouvant remplacer le bois, la corne, la porcelaine, etc., par C. J. August Bültemann, p. 159. — Procédé de fabrication de matériaux de plâtrage au moyen de pierres exemptes de bitume et de farine d'asphalte, par Bernhard Löhr, p. 159. — Procédé pour la production de mortier au moyen de gravier contenant des conglomérés calcaires, par Otto Fritz, p. 160. — Procédé pour utiliser le gypse provenant des produits qui en contiennent, par George Nichols, p. 160. — Procédé pour obtenir des pierres à base de chaux et de sable, par Ungarische Kalksandsteinindustrie, p. 160. — Masse pour emplir les freins vides, par Franz Schubert, p. 160. — Procédé pour obtenir des masses solides au moyen de substances contenant de l'eau combinée chimiquement, par Victor Karavodine, p. 160. — Procédé pour préparer un liquide pour imprégner le bois, par Julius Rütgers, p. 160. — Procédé pour préparer du bois artificiel, par Anton Krobaneck, p. 160. — Procédé pour produire de la matière ligneuse brune, par Maison Zacharias, p. 160. — Conservation du bois, par C. B. Wiese, p. 160. — Procédé de traitement du bois de chauffage, par Ed. D. Donglass, p. 160.

Cellulose. — Papeterie. — Pâtes à papier, p. 160 — Procédé pour dégommer la ramie, par Erste deutsche ramie gesellschaft, p. 160. — Procédé pour la fabrication de bois artificiel, au moyen de carton, papier, etc., et de soufre, par James F. Benett et Walter Appleyard, p. 160. — Procédé pour la production de diaphragmes à l'aide de tissus nitrés dégraissés, par Georg Eschelmann, p. 161. — Modification apportée au procédé pour obtenir le dérivé de la cellulose, connu sous le nom de « viscose », par Edouard Thomas, Jean Bonavita et M. Olivier, p. 161. — Procédé pour colorer le papier, par Dresdener Chromo-und Steindruck-Papier-Eabrik, p. 161 — Procédé pour incorporer de l'acide silicique aux cartons d'amiante ou autres, par Charles Graham, p. 161. — Procédé de préparation de résinates alumino alcalins pour charger le papier, par D. Peniakoff, p. 161. — Procédé pour traiter le papier, le carton, la soie, la toile, etc., en vue d'en rendre la surface plus apte à être imprimée, par A. J. Adams, F. C. Adams et W. B. Beckley, p. 161.

Amidon. — Sucre. — Gommes, p. 161. — Procédé et appareil pour la purification des jus sucrés par filtration ascendante avec traitement séparé par la chaux et l'acide carbonique, par Julius Schwager, p. 161. — Procédé pour sécher les boues de carbonation par Gustave Gropp, p. 161. — Procédé pour décolorer les solutions sucrées, par Isidor Kitsée, p. 161. — Procédé pour régénérer le carbonate de plomb dans le procédé basé sur la précipitation du sucre à l'état de plomb, par A. Wohl et Alexandre Kollrepp, p. 162. — Procédé pour obtenir directement du sucre en poudre au moyen de solutions sucrées, par Arthur Valler et Félix Giraud, p. 162. — Procédé et appareil pour le réglage de la sursaturation pendant la cuisson des sirops, par Hermann Classen, p. 162. — Procédé pour produire de l'acide lactique au moyen de matières sucrées ou amylacées, avec emploi de champignons de moisissure, par Société anonyme des manufactures de produits chimiques du Nord et Eugène Boullanger, p. 162.

Alcools. — Produits de fermentation. — Ferments. — Vinaigre, p. 162. — Procédé de purification de l'alcool au moyen de manganates insolubles et du courant électrique, par J. H. Lavollay et G. C. Bourgoin, p. 162. — Procédé pour améliorer l'efficacité du charbon de bois et du noir animal employés pour filtrer les liquides alcooliques, par Franz Pampu,

p 162. — Procédé pour extraire le protoplasma de la levûre, par H van Laer, p. 162. — Traitement des boissons alcooliques par des manganates et le courant électrique, par G. H. Lavollay et J. C. Bourgoin, p. 162. — Procédé pour la production d'un vin de malt, par Albert Munsche, p. 162. — Procédé pour régler l'aération du moût de bière, par Alexandre Meyer, p. 163.

Produits alimentaires. — Boissons, p. 163. — Préparation d'un aliment au moyen de sang, par Max Dietrich, p. 163. — Procédé pour la conservation du café, par Max Lorenz, p. 163. — Procédé pour conserver les poissons dans leur propre graisse, par Actiebolaget Promotor, p. 163. — Procédé pour rendre facilement digestibles le lait de vache et de chèvre, par Dungern, p. 163. — Procédé pour produire de la margarine, par Rheinische Nahrmittel-Actien-Gesellschaft, p. 163. — Procédé et appareil pour conserver des aliments d'origine végétale et animale dans le vide au moyen de l'électricité, par Carl Paulitsky et dame Rosa Paulitsky, p. 163. — Procédé pour préparer des farines de légumineuses faciles à digérer au moyen de la pavaïne, par Théodore Haller, p. 163. — Purification des graisses et huiles alimentaires, par H. Schlinck et Cie, p. 164.

Corps gras. — Savons. — Huiles minérales, p. 164. — Appareil pour décanter les huiles au moyen d'un flotteur, par Gustav Macdonald, p. 164. — Appareil pour séparer les huiles et graines entraînées par la vapeur d'eau, par William James Baeker, p. 164. — Appareil pour la distillation des huiles, des graisses, des acides gras, etc., par Maximilian Blumski, p. 164. — Procédé de traitement des graines de cotonnier, par The cotton seed oil syndicate, p. 164. — Purification de l'oléine, par H. H. Kaalund, p. 164. — Procédé pour la purification de l'huile, par H. Beckmann, p. 164.

Cires. — Résines. — Vernis. — Caoutchouc. — Celluloïd, p. 164. — Procédé pour obtenir de la cire de Montana au moyen de houille brune bitumineuse, par Montanawachsfabrik, p. 164. — Centrifuge pour séparer le caoutchouc contenu dans le latex des plantes à caoutchouc, par Société Bapst et Hauret, p. 164. — Procédé pour séparer le caoutchouc contenu dans le latex, par Société Bapst et Hauret, p. 164. — Procédé pour régénérer le caoutchouc tendre, par Julius Caselmann, p. 164. — Procédé d'extraction du caoutchouc des parties végétales, par A. L. Armand, L Godefroy-Lebeuf, A. B. L Verneuil et A M. G. Wehry, p. 164. — Procédé pour conserver les tableaux à l'huile, par Eugène Boss, p. 165. — Substitution de la naphtaline au camphre dans la fabrication du celluloïd, par Société générale pour la fabrication des matières plastiques, p. 165. — Procédé pour obtenir des masses ressemblant au caoutchouc au moyen de produits végétaux oléagineux, par M. Barwinkel, p. 165. — Procédé pour préparer un vernis résistant à l'action de l'eau et des acides, par Ludwig Krohn, p. 165. — Production d'une masse pouvant remplacer le celluloïd, etc., par J. E. Thornton, Altringham et C. F. Seymoure Wothwell, p. 165. — Procédé pour obtenir des masses ressemblant au celluloïd, par Zühl et Eisenmann, p. 165. — Produits pouvant remplacer le caoutchouc, par W. J. Cordner, p. 165. — Matière ressemblant au caoutchouc, par C. N. R. Steenstrup, p. 165. — Caoutchouc synthétique, par L. D. Brandeis, p. 165.

Cuirs. — Peaux. — Tannerie. — Colle. — Gélatine. — Albumine, p. 165. — Procédé pour le tannage continu en tambour fermé avec augmentation de la concentration du liquide et diminution de la quantité d'oxygène dans le tambour, par Hermann Schmidt, p. 165. — Procédé de préparation de composés gélatinés insipides contenant du brome et du tannin, par Actiengesellschaft für anilinfabrikation, p. 165. — Procédé pour préparer de la gélatine insoluble par Chemische fabrik auf Actien (Vorm. E. Schering), p. 166. — Procédé de préparation de composés gélatinés insipides, contenant de l'iode et du tannin, par Actien gesellschaft für anilin fabrikation, p. 166. — Procédé pour le tannage des peaux et des cuirs, par Emile Martens, p. 166. — Procédé pour le tannage et la teinture simultanée des peaux de veaux, de moutons, etc., au moyen d'extraits de bois tinctorial, par Fritz Kornacher, p. 166. — Production d'une masse pour le traitement du cuir, par D. Marcus, p. 166. — Teinture et tannage des peaux et cuirs, par Wartenberger, p. 166.

Épuration et utilisation de résidus industriels, p. 166. — Procédé pour extraire les corps gras et les huiles des eaux résiduelles, par Julius Schwager, p. 166. — Procédé et appareil pour utiliser les résidus de réduction des minerais de fer dans les hauts fourneaux, par Hermann Hartenstein et George Weber, p. 166. — Procédé pour la purification biologique des eaux résiduelles, par Maison Carl Pieper, p. 166. — Procédé pour rendre facile à filtrer le dépôt boueux qui se forme lors de la purification des eaux sales au moyen de sulfate d'aluminium et de chaux, par Maison A. L. G. Dehne, p. 167. — Procédé pour purifier et utiliser les eaux sales, ménagères et industrielles, par Alexandre Baeyer et Hugo Herzfelder, p. 167.

Engrais. — Amendements. — Agriculture, p. 167. — Procédé pour obtenir un engrais riche en acide phosphorique en même temps que du fer brut contenant du phosphore, par A. J. L. af Forselles, p. 167. — Procédé de fabrication d'engrais à action lente au moyen de sels aisément solubles, par Carl Roth, p. 167. — Procédé pour fabriquer un engrais artificiel au moyen de balayures de voie publique, de détritus de ménage et d'acide sulfurique, par Jacob Messinger, p. 167. — Engrais artificiel, par P. Hellström, p. 167.

Produits organiques à usage médical et divers, p. 167. — Procédé de préparation d'un savon mercuriel antiseptique, par Dr de Rad, p. 168. — Procédé pour préparer des corps gras et des huiles antiseptiques, par Thomas George Fennor Hesketh, p. 168. — Procédé pour la préparation de dérivés bismuthiques des matières albuminoïdes, par Kalle et Cie, p. 168. — Procédé pour la préparation de la tropinone au moyen de tropine ou de pseudotropine, par E. Merk, p 169. — Procédé pour la préparation de la tropine au moyen de tropinone ou de pseudotropine, par E. Merck, p. 169. — Procédé pour la préparation de la tropinone au moyen de tropine ou de pseudotropine, par E. Merck, p. 169. — Procédé de préparation d'une chloroxyquinoline, par Hasler chemische fabrik, p. 169. — Procédé de préparation de sels mercuriques, argentiques et ferriques solubles de l'acide nucléique de levure, par Carl Schwickerath, p 169. — Procédé de préparation de l'éther chlorocarbonique de la quinine et de la cinchonidine, par Vereinigte chinin fabriken Zimmer et Cie, p 169. — Purification de l'ichthyol, par Knoll et Cie, p. 169. — Désinfection au moyen de l'aldéhyde formique, par Chemische fabrik auf actien (vorm. Schering), p 169. — Nouveaux antiseptiques, par G. L. Schaefer, p. 169. — Procédé

pour purifier les produits de distillation des baumes contenant de l'acide benzoïque et de l'éther cinnamique, par Gebr. Evers, p. 169.

Photographie. — Gravure. — Reproductions, p. 169. — Procédé pour obtenir des photographies en couleur par le développement superposé de trois images monochromes, par Gustave Selle, p. 169. — Procédé photographique d'impression polychrome, par C. Albert, p. 170. — Papier négatif avec couche pouvant être enlevée à sec, par Oswald Moh, p. 170. — Procédé pour la préparation d'un affaiblisseur photographique pouvant être conservé à l'état de poudre, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 170. — Procédé pour obtenir des images photographiques à la gélatine au moyen d'images au manganèse, par Thomas Manly, p. 170. — Procédé photomécanique pour l'obtention de reliefs, par Carl Pietzner, p. 170. — Procédé de préparation de mélanges gélatinochromés particulièrement sensibles, par Carl, p. 170.

Brevets pris à Paris.

Teinture. — Apprêts. — Impression. — Papiers peints, p. 171. — Procédé d'impression à l'indigo, par Kalle et C°, p. 171. — Système d'imperméabilisation des tissus, par Serkowski, p. 171. — Nouveau procédé de fabrication du linoleum, par Ammundsen, Rasmusen et Hrüel, p. 171. — Nouvelle composition pour rendre imperméables les étoffes et autres applications analogues, par Heuther, p. 171. — Procédé pour teindre la laine au moyen de colorants soufrés réductibles, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, p. 171. — Procédé pour le traitement électro galvanique des tissus dans le but de les rendre imperméables, par Société de Mestral, p. 171. — Nouveau procédé de teinture à l'aide de colorants sulfurés, par Farben Fabriken, vormals Bayer, p. 171. — Procédé pour donner le lustre de la soie au coton américain ou court en fils ou en tissus, par Reschmann et Lagerquist, p. 172.

Filature, p. 172. — Produit nouveau dit : soie artificielle, propre à la fabrication des fils, par Duquesnoy, p. 172.

Boissons. — Vin. — Alcool. — Vinaigre. — Éther, p. 162. — Procédé de liquéfaction des matières amylacées employées en brasserie et en distillerie et à la fabrication des sirops, par Société anonyme l'Alliance universelle, p. 172. — Procédé pour oxyder les huiles essentielles contenues dans les liqueurs alcooliques, par Raison sociale : The Spink Lequor C°, p. 172. — Procédé d'épuration des flegmes, par Lavollay et Bourgoin, p. 172.

Sucre, p. 172. — Procédé pour accélérer la cristallisation des sirops dans la fabrication du sucre, par Société Rath et Bredt, p. 172. — Perfectionnement dans le blanchiment des jus sucrés, par Kitsée, p. 172. — Nouveau procédé de fabrication du sucre de betterave et de canne, par Delemer, p. 172. — Nouveau procédé d'épuration et de décoloration des solutions sucrées et en général de tous les liquides colorés, par Société Ronson's Sugard Process Ld, p. 172. — Procédé de cristallisation des sirops de sucre impurs, par Baermann, p. 173. — Perfectionnements aux procédés d'épuration et de concentration des jus sucrés, par Besson, p. 173. — Nouveau procédé d'épuration et de décoloration des jus sucrés, par Lavollay et Bourgoin, p. 173. — Procédé pour l'extraction du sucre des solutions sucrées par formation de saccharate de plomb, par Wohl et Kollrepp, p. 173. — Nouveau procédé de défécation et de traitement des jus sucrés de sorgho, en vue de la fabrication du sucre cristallisé, par Thomas, p. 173. — Nouveau procédé de préparation de la mannite et de substances analogues, par Gunn, p. 173. — Perfectionnements à l'épuration des jus sucrés, par Lefranc. p. 173. — Nouveau procédé d'obtention de fécule sèche respectivement de sirop ou de sucre d'amidon et d'albumine végétale pure, par Wulkan et Stractz, p. 173.

Matières organiques alimentaires ou autres et leur conservation, p. 174. — Procédé servant à la préparation d'une dissolution d'huile de goudron pour l'imprégnation du bois, par Rütgers, p. 174. — Préparation d'un aliment d'une stabilité remarquable, d'une grande digestibilité et d'une haute valeur nutritive, par Von Mering, p. 174. — Produit alimentaire, facilement digestible, préparé au moyen des farines légumineuses, par Haller, p. 174. — Nouveau procédé de traitement de la viande de poisson, des organes internes, etc., pour en extraire de l'albumine et de l'extrait de viande, par Deyche, p. 174. — Procédé pour conserver la viande en état de fraîcheur, par Reconde et Tailfer, p. 174.

Engrais. — Amendements, p. 174. — Procédé pour désagréger ou rendre soluble l'acide phosphorique de la poudre d'os, devant être employé comme engrais, par Dorsch et Jüssen, p. 174. — Nouveau procédé d'enrichissement des phosphates naturels, par Ghislain, p. 174. — Procédé d'épuration et de désinfection des eaux d'égout et des eaux industrielles, par Burmeister, p. 174. — Emploi de l'hyposulfosulfure de potassium et de sodium par combinaison avec l'oxychlorure de calcium comme remède contre les maladies de la vigne et de l'olivier, par Le Chevalier Felicianych, p. 174. — Procédé pour le traitement de cadavres d'animaux ou de parties de cadavres, par Stoeffen, p. 174.

Corps gras. — Bougie. — Parfumerie, p. 175. — Perfectionnement dans la fabrication de la margarine, par Poppe, p. 175. — Fabrication d'une huile dite « la parfaite », par Boligant, p. 175. — Procédé de fabrication d'un succédané de la lanoline, par Zuhl, p. 175. — Procédé d'épuration de l'huile de navette ou autres huiles comestibles, par Linde, p. 175. — Procédé propre à transformer l'acide oléique contenu dans les graisses et les huiles en acide sébacique solide, par Wunder, p. 175.

Essences. — Résines. — Caoutchouc. — Cires. — Huiles minérales, p. 175. — Procédé d'extraction du caoutchouc, par Arnaud, Godefroy, Lebeuf, Verneuil et Wehry, p. 175. — Procédé de fabrication de vernis, baumes et résines, par Kronstein, p. 175. — Procédé de traitement des écorces sèches de plantes caoutchouctifères pour en extraire le caoutchouc, par Hamet, p. 175. — Production par synthèse du caoutchouc, par Cordner, p. 175. — Un nouveau produit destiné à dégraisser, nettoyer et aseptiser dit « Dégraissantines universelles », par le Roy, p. 176. — Nouvelle matière élastique et son procédé de préparation, par Piampolini, p. 176. — Produits solidifiés à base d'essence d'huiles minérales et procédé pour leur fabrication, p. Hatmaker, p. 176. — Nouveau produit pour la conservation du caoutchouc vulcanisé et son procédé de fabrication, par Rivaud, p. 176. — Nouveau corps nommé ionone, par Tiemann, p. 176. — Sels parfumés hygiéniques, antiseptiques, désinfectants dénommés « balsocristol », par Clinchant, p. 176. — Perfectionnements dans le traitement des huiles minérales ou végétales ou de leurs produits de distillation ou de leurs résidus, par Stewart Wallace, p. 176.

AOUT 1901. — 716e Livraison

Revue de photographie, par M. A. Granger, p. 481.
I. — Préparations sensibles, p. 481.
II. — Développateurs, p. 483.
III. — Renforçateurs, réducteurs, p. 483.
IV. — Recettes diverses, p. 484.

Revue des matières colorantes nouvelles au point de vue de leurs applications à la teinture, par M. Frédéric Reverdin, p. 486.

Recherche et dosage des faibles quantités d'acide salicylique dans les vins et dans les différentes substances alimentaires au moyen de la méthode de MM. Pellet et Grobert, par M. H. Pellet, p. 492.

Nouvelle méthode pour la recherche et le dosage de l'acide salicylique. Sur la nature du produit renfermé dans les vins naturels produisant la coloration violette avec le perchlorure de fer. — Sur la présence de l'acide salicylique dans les vins naturels, par M. H. Pellet, p. 494.

Grande industrie chimique

La fabrication de l'acide carbonique, par M. E. Schmatolla, p. 498.
La fabrication du sulfate de magnésium et son contrôle analytique, par M. A. Minozzi, p. 500.
Détermination du titre en alcali des liquides contenant des hypochlorites, des chlorates, et des chromates, par M. H von Huber, p. 504.
Nouveautés dans la fabrication de l'acide azotique, par M. R. Hasenclever, p. 504.
Sur l'historique du procédé de contact pour la fabrication de l'acide sulfurique, par M. A. Bauer, p. 506.
Garniture des tours de Gay-Lussac, p. 507.
Fabrication de l'oxyde et du peroxyde de baryum, par M. R. Heinz, p. 508.
L'industrie du soufre en Sicile, par M. E. Jungfleisch, p. 510.

Céramique

Sur les modifications des propriétés physiques de l'argile durant sa dessiccation, par MM. W. Jackson et E. M. Rich, p. 513.
Analyse rationnelle de l'argile, par MM. W. Jackson et E. M. Rich, p. 517.

Produits pharmaceutiques. — Extraits

Titrage et essai physiologique des extraits pharmaceutiques, par M. Georges Ponthieu, p. 519.
Une nouvelle méthode pour la détermination de la teneur en alcaloïdes des écorces de quina, par M. B. A. Van Ketel, p. 524.

Varia

Théorie nouvelle de la dispersion, par M. G. Quesneville, p. 525.

Académie des sciences

Séance du 17 juin, p. 539. — *Séance du 24 juin*, p. 541. — *L'inauguration de la statue de Chevreul au Museum.* — *Séance du 1er juillet*, p. 543.

Revue des brevets

Brevets concernant les matières colorantes au point de vue de leurs applications à la teinture.

A. — *Brevets allemands accordés par l'Office de Berlin*, analysés par M. Wahl.

Procédé de préparation des thioamides en partant des hydrocyanocarbodialphylimides, par J.-R. Geigy et Cº, p. 177. — Préparation d'hydrocyanocarbodialphylimides au moyen des thiourées, par J.-R. Geigy et Cº, p. 177. — Procédé d'extraction de l'aldéhyde orthochlorobenzoïque du mélange de chlorures de benzyle orthonitré et orthochloré obtenu lors de la chloruration de l'o-nitrotoluène, par Kalle et Cº, p. 177. — Procédé de préparation de produits de condensation des dérivés méthyléniques avec les p-nitrosoamines, par M. Franz Sachs, p. 177. — Procédé de préparation de colorants acides violets dérivés de l'ortholabyldyphénylméthane, par les Farbwerke, Meister, Lucius et Brüning, p. 177. — Préparation de colorants benzylés de la série de l'anthracène, par les Farbenfabriken vorm. Bayer et Cº, p. 178. — Préparations d'acides diamidoanthrarufine et diamidochrysazinesulfoniques, par les Farbenfabriken vorm. F. Bayer et Cº, p. 178. — Transformation des rhodols en colorants solides au savon, par Meister, Lucius et Brüning, p. 178. — Préparation d'un colorant bleu gris pour coton, par les Farbwerke, Meister, Lucius et Brüning, p. 178. — Procédé de préparation de colorants trisazoïques bleus, par les Farbenfabriken vorm. Bayer et Cº, p. 179. — Préparation d'un colorant trisazoïque noir dérivé de l'$\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtol-α_2-sulfonique, par la Badische anilin et Soda fabrik, p. 179. — Préparation de colorants disazoïques secondaires au moyen de l'acide p-nitro-p-amidodiphénylamine-o-m_1-disulfonique, par Léopold Cassella et Cº, p. 179. — Préparation de colorants noirs disazoïques dérivés de l'acide $\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtolsulfonique, par la Badische anilin et Soda fabrik, p. 179. — Procédé pour l'obtention de nuances allant du gris au noir, sur le coton ou la soie, par la Badische anilin et Soda fabrik, p. 179. — Procédé de préparation de colorants dérivés du triphénylméthane, par The Vidal fixed aniline dyes limited et Louis Haas, p. 179. — Préparation de colorants bleus pour coton, par les Farbenfabriken vorm. Bayer et Cº, p. 180. — Préparation de colorants bruns pour coton, par la Badische anilin et Soda fabrik, p. 180. — Préparation d'acide dinitrochlorobenzènesulfonique, par l'Aktiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 180. — Préparation des homologues de l'α-isatine anilide, par J.-R. Geigy et Cº, p. 180. — Préparation de quinoneimides de la série de l'anthracène, par les Farbenfabriken, Bayer, p. 180. — Préparation d'un colorant vert substantif dérivant de l'orthochloraniline, par J.-R. Geigy, p. 181. — Procédé de préparation de colorants azoïques, par les Farbwerke Mühlheim, p. 181. — Perfectionnements dans la préparation de polyazoïques dérivés des acides amidonaphtol sulfoniques, par Léopold Cassella et Cº, p. 181. — Préparation de colorants polyazoïques, par Kalle et Cº, p. 181. — Préparation de colorants polyazoïques noirs, par Kalle et Cº, p. 181. — Préparation de colorants monoazoïques pour laine, dérivés de l'acide picramique, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, p. 181. — Préparation d'un acide sulfonique de la naphtazarine, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, p. 181. — Préparation de Rosindulines chlorées, par F. Kehrmann, p. 181. — Préparations d'acides sulfooxyindophénolthiosulfoniques, par

la Chemische fabrik Sandoz, p. 182. — Préparation d'un colorant pour coton, par l'Aktiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 182. — Préparation d'acide orthocyanocinnamique, par les Farbenfabriken, v. Bayer et C°, p. 183. — Préparation de nouveaux colorants azotés de la série de l'anthracène, par les Farbenfabriken, Bayer et C°, p. 183. — Préparation de colorants disazoïques mixtes dérivés du $\beta_1\beta_4$-amidonaphtol, par les Farbenfabriken, F. Bayer et C°, p. 183. — Préparation d'acides amidobenzylanilinesulfoniques et des homologues, par les Farbwerke, Meister, Lucius et Brüning, p. 183. — Procédé de préparation d'un acide monoacétyle-$\alpha_1\alpha_2$-naphtylènediaminesulfonique, par Léopold Cassella et C°, p. 183. — Préparation d'éthers de mercaptans de la série de l'anthracène, par les Farbenfabriken, Bayer et C°, p. 183. — Préparation des éthers neutres de l'acide acétylphénylglycineorthocarbonique, par les Farbenfabriken, Bayer et C°, p. 184. — Procédé de préparation d'acides dinitronaphtalinesulfoniques, par les Farbwerke, Meister, Lucius et Brüning, p. 184. — Préparations de dérivés chlorés de la pyridine, par les Chemische Fabriken von Heyden, p. 184. — Procédé de préparation du p-oxycarbostyryle, par la Badische anilin und Soda fabrik, p. 184. — Préparation de dicyanohydroquinone, par les Farbenfabriken, Bayer et C°, p. 184. — Procédé de préparation de l'$\alpha_1\alpha_2$-nitronaphtylamine et de ses dérivés alkylés au moyen de l'$\alpha_1\alpha_2$-nitrochloronaphtaline, par la Chemische Fabrik, Griesheim-Elektron, p. 185. — Procédé de réduction électrolytique des nitrés en amines, par Bœhringer et Söhne, p. 185. — Procédé de préparation d'acides p-amidophénylglyoxyliques, de leurs homologues et de leurs produits de substitution, par Bœhringer et Söhne, p. 185. — Procédé de préparation de colorants monoazoïques pour laine dérivés de l'acide picramique, par les Farbwerke, Meister, Lucius et Brüning, p. 185. — Procédé de préparation d'un colorant disazoïque primaire dérivé de l'acide-$\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtol-α_2-sulfonique, par l'Aktiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 185. — Procédé de préparation de colorants jaune orangé de la série de la naphtacridine, par l'Aktiengesellschaft für Anilin Fabrikation, p. 185. — Préparation d'un colorant vert teignant le coton sans mordant, par les Farbenfabriken, Bayer et C°, p 185. — Préparation des acides p-amidophénylglyoxyliques et de leurs dérivés, par Bœhringer et Söhne, p. 186. — Procédé de préparation de colorants disazoïques primaires dérivés de l'$\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtolsulfonique, par la Badische anilin et Soda fabrik, p. 186. — Procédé de préparation de colorants directs, par C. Rudolf, p. 186. — Préparation d'un noir direct, par les Farbwerke, Meister, Lucius et Brüning, p. 186. — Procédé de préparation d'un bleu direct, par les Farbwerke, Meister, Lucius et Brüning, p. 186.

B. — *Brevets français*, analysés par M. Thabuis.

Procédé pour la fabrication de matières colorantes bleu noir contenant du soufre, cert. d'add. au brevet pris le 25 novembre 1898, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 187. — Procédé de préparation de matières colorantes sulfurées, par The Clayton aniline company Limited, p. 187. — Colorants contenant du soufre et teignant le coton non mordancé en brun violet, par Société pour l'industrie chimique, p. 187. — Procédé de préparation de matières colorantes substantives vertes, par Société Rod Geigy, p. 188. — Cert. d'add. au brevet précédent, p. 188. — Production de colorants solubles dans l'eau au moyen de dérivés halogénés des acides monoamidoanthraquinonemonosulfoniques, par Société Badische anilin und Soda fabrik, p. 188 — Production de matière colorante bleue au moyen de dinitronaphtaline-$\alpha_1\alpha_3$, par Badische anilin und Soda fabrik, p. 188. — Production de matières colorantes alcoylées de la série de l'acridine, par Société pour l'industrie chimique, p. 188. — Procédé de production de dérivés soufrés des indophénols à l'état pur, par Société pour l'industrie chimique, p. 189. — Cert. d'add. au brevet précédent, p. 189. — Production de matières colorantes de la série de la naphtaline dérivées de l'acide phtalique, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 189. — Production de matières colorantes trisazoïques bleues, par Société anonyme des produits Bayer, p. 190. — Procédé pour la préparation d'une matière colorante bleue contenant du soufre, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 190. — Colorant noir pour coton, par Société Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 190. — Procédé de production d'un colorant noir pour coton, par Société Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 190. — Procédé de préparation de colorants disazoïques secondaires en partant de l'acide p-nitro-p-amidodiphénylamine-o-m-disulfonique, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, p. 190. — Procédé de préparation des dérivés de nitronaphtaline provenant de la combinaison de 1 : 4 chloronitronaphtaline, par Raison commerciale chemische fabrik Griesheim Electron, p. 190. — Procédé de production d'un colorant noir pour coton, par Société Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 191. — Cert. d'add. au même brevet, p. 191. — Fabrication par l'ammoniaque de la matière astringente et colorante de l'écorce de « Cuy-gia » « Rhizophora Mangle », par Lefeune, p. 191. — Procédé de production d'une matière colorante noire pour coton, par Société Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 191. — Production d'une matière colorante noire pour coton, par Société Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 191. Production d'une matière colorante noire pour coton, par Société Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 191. — Production d'une matière colorante noire pour coton, par Société Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 191. — Procédé pour la production de matières colorantes monoazoïques rouges et violettes pour laine, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 191. — Fabrication des gallocyaninesulfos, par Société Durand-Huguenin, p. 191. — Procédé de fabrication d'une matière colorante brune pour coton dérivant de la 1 : 8 dinitronaphtaline, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 192. — Procédé de préparation d'une matière colorante sulfurée, capable de teindre le coton directement, par Kalle et C°, p. 192. — Nouveau procédé d'extraction de l'indigo des plantes indigofères, par Calmettes, directeur de l'Institut Pasteur, p. 192. — Procédé de fabrication de matières colorantes substantives pour coton et solides à l'alcali et aux acides et à la lumière, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 192. — Procédé de production de colorants azoïques sur mordants, par Actien Gesellschaft für Anilin Fabrikation, p. 192. — Procédé de production de matières colorantes, par Rudolph, p. 192. — Production de colorants vert bleu de la série anthracénique, par Société Badische anilin und Soda fabrik, p. 193. — Production de colorants disazoïques au moyen de naphtylènediamine-$\alpha_1\alpha_3$, par Société Badische anilin und Soda fabrik, p. 193. — Procédé de production d'un composé leuco sulfuré, par Société Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 193. — Procédé pour la production de nouveaux colorants de la série de

l'acridine et de nouveaux produits intermédiaires pour la production de colorants, par Société anonyme de produits Bayer, p. 193. — Procédé de préparation d'un nouvel acide et des matières colorantes qui en dérivent, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 193. — Production de nouvelles matières colorantes dérivées des oxazines et teignant du bleu violet au bleu verdâtre, par Société Durand-Huguenin, p. 194. — Production de colorants amidoammonium azoïques, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 194. — Procédé de traitement des plantes indigofères par la diastase, par Geugnier et Valette, p. 194. — Procédé pour la fabrication de matières colorantes azoïques noires pour coton, par la Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 194. — Production de colorants tirant sur mordants appartenant à la série de la phtaléine, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, p. 195. — Préparation de colorants azoïques, par Société Badische anilin und Soda fabrik, p. 195. — Production d'un colorant azoïque violet, par Société Badische Anilin und Soda Fabrik, p. 195. — Cert. d'add. au brevet précédent, p 195. — Procédé pour la fabrication de nouveaux acides rhodamines sulfoniques, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 195. — Production de colorants azoïques, par Badische anilin und Soda fabrik, p. 195. — Procédé de fabrication de nouveaux produits de sulfonation des matières colorantes de la série du bleu Victoria, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 196. — Production de dérivés bromés de la série de l'anthraquinone, par Société Badische anilin und Soda fabrik, p. 196. — Production de colorants sulfurés allant du violet au bordeaux, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, p. 196. — Production d'acide 1 : 8 amidonaphtol-4-sulfonique, par Société Badische anilin und Soda fabrik, p. 196.

C. — *Brevets anglais*, analysés par M. Wahl.

Préparation de nouveaux colorants dérivés de l'anthraquinone, par les Farbenfabriken, Bayer et C°, p. 196. — Préparation de nouvelles matières colorantes de la série de l'anthracène, par la Badische anilin et Soda fabrik, p. 197. — Procédé pour séparer le méta du paracrésol, par F. Raschig, p. 197. — Préparation de nouveaux colorants noirs substantifs, par la Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis, p. 197. — Production de nouveaux colorants azoïques pour coton, par les Farbenfabriken, Bayer et C°, p. 197. — Préparation de colorants du groupe des phtaléines, par Meister, Lucius et Brüning, p. 198. — Préparation d'éthers carbamiques, par les Farbenfabriken, Bayer et C°, p. 198. — Préparation de nouvelles matières colorantes azoïques et de produits servant à les préparer, par la Badische anilin et Soda fabrik, p. 198. — Production de nouveaux colorants dérivés de l'anthraquinone, par les Farbenfabriken, Bayer et C°, p. 199. — Production d'une nouvelle matière colorante et de laques qui en dérivent, par la Badische anilin et Soda fabrik, p. 199. — Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes, par Léopold Cassella et C°, p. 199. — Préparation d'un nouveau colorant noir, par la Badische anilin et Soda fabrik, p. 199. — Préparation d'un colorant jaune orangé de la série des acridines, par l'Aktiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 200. — Perfectionnements dans la préparation de leuco-indigo, par la Badische anilin et Soda fabrik, p. 200. — Perfectionnements dans la préparation de leuco-indigo, par la Badische anilin et Soda fabrik, p, 200. — Procédé pour transformer l'indigo en une forme facilement réductible, par J.-R. Geigy et C°, p. 200. — Préparation de colorants bleu violet, par Meister, Lucius et Brüning, p. 200. — Préparation de dérivés de l'indazol et de matières colorantes, par Léopold Cassella et C°, p. 201.

D. — *Brevets américains*, analysés par M. Jandrier

Matière colorante brune, par Actien Gesellschaft für anilin fabrikation, p. 201. — Matière colorante rouge brun, par Actien Gesellschaft für anilin fabrikation, p. 201. — Procédé de séparation des crésols, par Fritz Raschig, p. 201. — Procédé de préparation d'hydrocarbures aromatiques fluorés, par Fried. Valentiner, p. 201. — Procédé de préparation de l'acide tétraoxyanthraquinonedisulfonique, par Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, p. 201. — Procédé pour separer le méta du paracrésol, par Fritz Raschig, p. 202. — Procédé de préparation de matières colorantes vertes triazoïques, par John R. Geigy et Cie, p. 202 — Acides amidosulfoniques, par Joseph Turner, p. 202 — Matière colorante noire sulfurée, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 202. — Matière colorante sulfonée dérivée de l'anthraquinone, par Badische anilin et Soda fabrik, p. 202. — Matière colorante azoïque jaune et procédé de préparation, par Badische anilin et Soda fabrik, p. 202. — Procédé de préparation d'acide propionylsalicylique, par Farbenfabriken, p 202. — Préparation d'un dérivé de l'acide amidonaphtolsulfonique, par Farbenfabriken, p. 202. — Procédé de préparation de l'acide anthranilique, par Badische anilin et Soda fabrik, p. 203. — Procédé de préparation de l'éther méthylique de l'acide anthranilique, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 203. — Procédé de préparation d'une matière colorante violet rouge, par Badische anilin et Soda fabrik, p. 203. — Procédé de préparation d'une matière colorante jaune rouge, par Badische anilin et Soda fabrik, p. 203. — Procédé de préparation d'une matière colorante sulfurée brune, par Léopold Cassella et Cie, p. 203. — Procédé de teinture au moyen des couleurs sulfurées, par Léopold Cassella et Cie, p. 203. — Matière colorante vert jaune, par Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, p. 203. — Matière colorante sulfurée brune, par Léopold Cassella et Cie, p. 204. — Matière colorante sulfurée bleue, par Farbwerke, p. 204. — Préparation du monoacétylindoxyle, par B. Heymann et A. Herre, p. 204. — Matière colorante sulfurée bleue, par Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, p. 204. — Matière colorante sulfurée bleue, par Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, p. 204. — Fonds de naphtol obtenus au moyen de savon de résine, par John R. Geigy et Cie. p. 204. — Dérivés des vinyldiacétone-alkamines, par Chemische fabrik auf actien, p. 204. — Matière colorante brune, par Badische anilin et Soda fabrik, p. 204. — Matière colorante brune, par Meister, Lucius et Brüning, p. 205. — Procédé de préparation de matières colorantes bleues dérivées du diphénylnaphtylméthane, par Farbenfabriken, p. 205. — Procédé de préparation de matières colorantes brunes, par Farbenfabriken, p. 205. — Procédé de préparation de matières colorantes brunes, par Farbenfabriken, p. 205. — Matière colorante bleue, par Farbenfabriken, p. 206. — Matière colorante bleue, dérivée de l'anthrarufine, par Farbenfabriken, p. 206 — Matières colorantes bleues trisazoïques, par Farbenfabriken, p. 206. — Acide méta-amidotolyloxamine sulfonique, par Schoellkopf, Hartfort et Hanna C°, p. 206. — Acide méta-amidotolyloxaminesulfonique-β, par Schœllkopf,

Hartfort et Hannà Cº, p. 206. — Matière colorante dérivée de la gallocyanine, par Durand, Huguenin et Cº, p. 207. — Procédé de préparation de gallocyanine sulfonée, par Ancienne maison Durand, Huguenin et Cie, p. 207. — Procédé de préparation de leuco-gallocyanines sulfonées, par Ancienne maison Durand, Huguenin et Cie, p. 207. — Matières colorantes bleues pour le coton, par K. Œhler, anilin et anilinfarbenfabrik, p. 207. — Procédé de préparation de matières colorantes rouges disazoïques, par K. Œhler, anilin et anilinfarben fabrik, p. 207. — Procédé de préparation d'une matière colorante jaune orangé, par Société pour l'industrie chimique, p. 207. — Matières colorantes jaunes dérivées des acridines, par Société pour l'industrie chimique, p. 208. — Matières colorantes azoïques jaune orange, par Farbenfabriken, p. 208.

SEPTEMBRE 1901. — 717e Livraison.

Les produits chimiques à l'Exposition Universelle de 1900; par MM. P. Gloess et R. Bernard (*Suite*), p. 545.

Analyse du gaz acétylène brut et sa purification pour l'éclairage, par le Dr A. Rossel (Soleure), et le Dr A. Landriset (Genève), p. 569.

Sur la prétendue fabrication de l'eau oxygénée commerciale par l'acide oxalique, par M. Auguste Nicolle, p. 576.

Essences. — Parfums.

Sur l'essence douce d'écorce d'orange, par M. Karl. Stephan, p. 577.

Sur l'essence de rose allemande, par MM. H. Walbaum et K. Stephan, p. 581.

Sur la présence d'alcool phényléthylique dans les roses, par M. H. Walbaum, p. 584.

Dosage de l'éther méthylique de l'acide anthranilique dans les huiles essentielles, par MM. A. Hesse et M. O. Zeitschel, p. 586.

Explosifs.

Différences entre les poudres et les explosifs, par M. J. Williams, p. 588.

Sur l'essai dit « essai de chaleur » appliqué aux explosifs, par M. W. Tullen, p. 592.

Dosage du métacrésol dans un mélange de crésols, par M. Hugo Ditz, p. 595.

Analyse de l'acide nitrique et de l'acide mixte, par M. A. P. van Gelder, p. 596.

Matières alimentaires.

Etude comparée de la composition de la viande de bœuf de différentes régions de la France et des colonies. — Contribution à la technologie de la conserve de viande pour l'armée, par M. Bousson, p. 597.

Sur la composition chimique et la valeur nutritive de différentes variétés de viande, par M. A. Beythien, p. 609.

Quand doit-on considérer un produit de boucherie comme corrompu? par M. C. Mai, p. 613.

Sur la manière de traiter et de conserver la viande crue, par M. R. Emmerich, p. 614.

Académie des Sciences.

Séance du 8 juillet, p. 615. — *Séance du 15 juillet*, p. 616. — *Séance du 22 juillet*, p. 617. — *Séance du 29 juillet*, p. 619. — *Séance du 5 août*, p. 620.

Société industrielle de Mulhouse.

Procès-verbaux des séances du Comité de chimie. *Séance du 12 juin 1901*, p. 622. — *Séance du 10 juillet 1901*, p. 623.

Revue des brevets.

Brevets pris à Berlin, Londres, etc.

Teinture. — Blanchiment. — Apprêts. — Fibres textiles, p. 209. — Procédé pour mordancer la laine, par Otto Paul Amend, p. 209. — Procédé pour rendre compacts les tissus servant à la fabrication de manchons pour roues, etc., par Antoine Boyeux, Louis-François Humbert et Antoine Sanlaville, p. 209. — Procédé pour merceriser la demi-soie au moyen de lessives alcalines et de glycérine, par Badische Anilin und Soda Fabrik, p. 209. — Procédé pour couvrir ou imbiber de gélatine insoluble les tissus, fibres, etc., par Chemische Fabrik auf Actien (vorm. Schering), p. 209. — Procédé de blanchiment, par E. Lodge et J. Prost, p 209. — Procédé pour l'imperméabilisation des tissus au moyen de tungstates de métaux lourds insolubles et d'acides gras, par Georges Grant Hepburn, p. 209.

Métallurgie. — Métaux, p. 209. — Procédé pour l'extraction électrolytique du zinc, des minerais de zinc et des déchets contenant du zinc, par Julius Rothmann, p. 209. — Procédé pour souder l'aluminium à l'aluminium, par W. C. Heraus, p. 210. — Procédé pour souder l'aluminium aux métaux précieux, par W. C. Heraus, p. 210. — Procédé pour extraire le cuivre de ses minerais par l'action des acides libres en présenée d'agents oxydants, par Illinois Reduction Company, p. 210. — Procédé pour obtenir du plomb pur et de l'argent pur avec des galènes argentifères par insufflation d'air dans la galène fondue et séparation du minerai en une portion argentifère et une portion exempte d'argent, par Antonin Germot, p. 210. — Procédé pour traiter des pyrites cuprifères, par Arthur Wallace Chase, p. 210.

Electrochimie. — Galvanoplastie, p. 210. — Appareil pour l'électrolyse des liquides, par Paul Schoop, p. 210. — Procédé pour obtenir des alcalis caustiques par l'électrolyse ignée, par Charles-Ernest Acker, p. 210. — Cellule électrolytique pour fusion, par James Douglas et Charles Leland Harrison, p. 210. — Procédé pour préparer une masse isolante, par Carl Jung, Adolf Brecher et Adolf Kittel, p. 210. — Procédé pour l'obtention électrolytique du zinc et autres métaux, avec emploi d'anodes métalliques solubles, par Société des piles électriques, p. 211.

Produits chimiques. p. 211. — Appareil pour concentrer l'acide sulfurique, par Georg. Krell, p. 211. — Appareil pour fabriquer l'anhydre sulfurique, par Badische Anilin und Soda Fabrik, p. 211. — Procédé pour la fabrication de l'acide acétique, par Paul Bœssneck, p. 211. — Procédé pour purifier le graphite, par les frères Douglas, p. 211. — Procédé pour obtenir des dérivés organiques complexes de l'oxyde chromique, par Gustave Eberle, p. 211. — Procédé pour obtenir des amidobenzhydrols primaires, par Kalle et Cie, p. 211. — Procédé pour obtenir de l'acide anthranilique, par Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont, et Cie, p. 211. — Procédé pour la fabrication de l'anhydride sulfurique, par Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, p. 211.

— Procédé pour obtenir des hydrosulfites, par Badische Anilin und Soda Fabrik, p. 211. — Procédé et appareil pour obtenir des alcalis caustiques par électrolyse ignée, par Charles Ernest Acker, p. 212. — Procédé pour obtenir du charbon compact au moyen de résidus de la distillation sèche du bois, des briquets, de déchets, etc par Th. et Ad. Frederking, p. 212. — Procédé pour fabriquer du phosphate de chaux bibasique au moyen de phosphates de chaux naturels riches en carbonate de chaux, par Raoul Eugène Ghrislain, p. 212. — Procédé pour produire de l'ozone, par Raamlooze Benootschap Industrielle Maatschappy « Ozon », p. 212. — Procédé de traitement des mélanges gazeux contenant de l'ammoniaque en vue d'obtenir des composés cyanogénés, par Eduard R. Besemfelder, p. 212. — Procédé de fabrication de carbonate de strontium à l'aide de sulfate de strontium, par W. H. Bresler, p 212. — Procédé pour obtenir des sels de terres alcalines et d'oxydes de métaux lourds stables en solution aqueuse au moyen des produits d'oxydation des acides obtenus d'après le procédé décrit dans le brevet 112630, par Ichthyol-Gesellschaft Cordes, Hermann et Cie, p. 212. — Procédé pour obtenir des sels de terres alcalines et d'oxydes de métaux lourds stables en solution aqueuse au moyen des produits d'oxydation des acides obtenus suivant le brevet de 114393, par Ichthyol-Gesellschaft Cordes, Hermann et Cie, p. 212. — Procédé pour rendre stables les bases nitrées, par Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, p. 212. — Procédé de fabrication de sulfates métalliques au moyen de sulfures métalliques, par Otto Meurer, p. 212. — Procédé pour l'obtention directe des hydrates de peroxydes de sodium au moyen de peroxyde de sodium solide, par Georges F. Jaubert, p. 213. — Procédé pour l'obtention électrolytique de composés alcalins pouvant facilement être transformés en alcalis caustiques et de chlore ou de composés de soufre et de chlore, etc., par Justin Wunder, p. 213.

Cellulose. — Papeterie, p. 213. — Procédé pour préparer un dérivé acétylé de la cellulose, par Léonhard Lederer, p. 213. — Procédé pour obtenir des solutions à teneur élevée en cellulose au moyen de solutions concentrées de chlorure de zinc, par Emile Bronnert, p. 213. — Procédé pour obtenir des solutions à teneur élevée en cellulose au moyen de solutions concentrées de chlorure de zinc, par Emile Bronnert, p. 213. — Procédé pour transformer la cellulose en une modification particulièrement soluble dans l'oxyde de cuivre ammoniacal, par Max Fremery, Johann Urban et Emile Bronnert, p. 213. — Procédé pour obtenir des fibres de cellulose ressemblant à de la soie, par Emile Bronnert, Max Fremery et Johann Urban, p. 213. — Procédé pour transformer la cellulose en une modification particulièrement soluble dans l'oxyde de cuivre ammoniacal, par Emile Bronnert, Max Fremery et Johann Urban, p. 213. — Procédé pour charger le papier, par Louis Caparra, p. 213. — Procédé pour fabriquer des cartons destinés particulièrement à la couverture des toits et au revêtement des murs, par Paul Lohège, p. 213. — Procédé pour préparer des feuilles à copier qui ne demandent pas à être humectées avant d'être employées, par C. Paltridge, p. 214.

Corps gras. — Savons, p. 214. — Procédé pour préparer un savon contenant de la résine libre, par Carl Dreher, p. 214.

Céramique. — Verres. — Emaux, p. 214. — Procédé pour produire un enduit réfractaire de carborundum, par Wilhelm Engels, p. 214.

Chaux. — Ciments. — Matériaux de construction, p. 214. — Procédé pour rendre la chaux vive blanche apte à durcir dans l'eau, par C. Kramer, p. 214. — Procédé pour fabriquer des pierres à base de chaux et de sable, par Paul Lopatine, Jean Lopatine et Ladislas Galecki, p. 214. — Procédé pour obtenir du mortier et des pierres artificielles au moyen de chaux et d'un silicate soluble, par Max Lorenz, p. 214. — Procédé pour extraire les matériaux pouvant servir à la fabrication du ciment des scories contenant de la baryte et du zinc, par Ferdinand Brünfes, p. 214.

Essences. — Parfums, p. 214. — Procédé pour préparer un aldéhyde isomère du citral — le 2,6 diméthyle 2,5-octdiénal (8) au moyen de méthylhepténone, par Chemische fabrik Griesheim-Electron, p. 214. — Procédé pour la préparation d'un nouveau parfum (Ganthone) au moyen d'oxyde de mésithyle et de lippial ou de citral, par Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin et Cie, p. 215. — Procédé pour améliorer l'odeur des huiles essentielles, par J. H. Lavollay et G.-C. Bourgoin, p. 215. — Procédé pour préparer le 2,6-diméthyl-2,5-octdiénal (8) au moyen de méthylhepténone, par Chemische fabrik Griesheim-Electron, p. 215. — Procédé pour la préparation d'un parfum : éther méthylique de l'acide anthranilique, par Ernest Erdmann et Hugo Erdmann, p. 215. — Procédé pour préparer l'éther neutre et l'acide phénylglycine orthocarbonique, par Farbwerk Mülheim, p. 215. — Procédé pour obtenir des parfums de fleurs artificiels au moyen d'une cétone $C^{11}H^{16}O$ dénommée « Jasmone », par Heine et Cie, p. 215. — Procédé pour préparer l'isochavibétol, par César Pomeranz, p. 215. — Procédé pour l'obtention de l'acide phénylglycineorthocarbonique, par Farbwerk Mühlheim, vorm. A. Léonhardt et Cie, p. 215. — Procédé pour l'extraction de l'isoïrone, par Haarmann et Reimer, p. 215.

Cires. — Résines. — Caoutchouc. — Celluloïd, p. 216. — Procédé pour la dévulcanisation du caoutchouc, par Arthur Hudson Marks, p. 216. — Procédé de traitement des surfaces en celluloïd, par Adémar Napoléon Petit, p. 216. — Procédé pour préparer un succédané du caoutchouc et de la gutta-percha, par Zühl et Eidenmann, p 216. — Procédé pour obtenir des produits ayant les propriétés du celluloïd, par Zühl et Eidenmann, p. 216. — Procédé pour préparer un succédané du caoutchouc et de la gutta-percha, par Zühl et Eidenmann, p. 216.

Amidon. — Sucre. — Gommes, p. 216. — Procédé pour extraire l'amidon et l'albumine du maïs au moyen d'alcool contenant de l'alcali, par Heinrich Wulkan et Hermann Straetz, p. 216. — Procédé pour la désagrégation partielle de l'amidon, par Bellmas, p. 216. — Procédé pour transformer en sucre (dextrose) le bois et autres matières contenant de la cellulose, par Alexandre Classen, p. 216. — Procédé pour transformer en sucre (dextrose) l'amidon, les matières amylacées et les substances analogues, par Alexandre Classen, p. 216. — Procédé pour transformer en sucre (dextrose) le bois et autres matières contenant de la cellulose par l'action du chlore, par Alexandre Classen, p. 216. — Perfectionnement au procédé pour transformer en sucre (dextrose) le bois et les matières contenant de la cellulose, par Alexandre Classen, p. 216. — Perfectionnement au procédé pour transformer en sucre (dextrose) le bois et autres matières

contenant de la cellulose, par Alexandre Classen, p. 217. — Procédé pour décolorer le jus de sucre au moyen de fluorure d'étain, par Ransons Sugar Process, p. 217. — Procédé pour la préparation de l'amidon soluble, par Frédéric Fol, p. 217. — Procédé pour régler la sursaturation lors de la cuisson des sirops, par Hermann Claassen, p. 217.

Produits alimentaires. — Boissons. — Leur conservation, p. 217. — Procédé pour donner aux margarines l'arome du beurre cuit naturel, par Auguste Reibel, p. 217. — Procédé pour préparer du fromage avec du lait et de la levure, par Louis Aubry, p. 217. — Procédé pour préparer de la poudre de sang sèche, par Robert Stauf, p. 217. — Procédé pour obtenir des produits alimentaires riches en albumine au moyen de sang, par Adolf Jolles, p. 217. — Procédé pour obtenir un produit alimentaire avec de l'albumine du sang, par Maria Dahmen, p. 217. — Procédé pour préparer un produit à base de caséine qui s'émulsionne par la cuisson, par Actien Gesellschaft für anilin fabrication, p. 217. — Procédé pour préparer une boisson alcoolique au moyen de miel et de petit lait, par Alexandre Bernstein, p. 217. — Procédé pour la préparation d'un produit pour conserver les œufs, par Ernest Utecher, p. 217. — Procédé pour préparer un lait très facile à digérer et pouvant servir d'aliment aux nourrissons, par Salomon Szekély, p. 218.

Poudres. — Matières explosives, p. 218. — Procédé pour préparer les explosifs soufrés à base de chlorate ou de perchlorate, par Ernest-Auguste-Georges Street, p. 218. — Explosifs, par Alwin Zabel, p. 218. — Procédé pour la fabrication d'un explosif au moyen d'huiles solidifiées, par Charles Girard, p. 218. — Procédé pour ralentir la vitesse d'inflammabilité de la poudre granulée, gélatinisée et contenant de la nitrocellulose, par Frédéric William Jones, p. 218. — Procédé pour augmenter la stabilité de la nitrocellulose, par Alfred Luck, p. 218.

Combustibles. — Eclairage. — Gaz. — Allumettes, p. 218. — Procédé pour la fabrication de briquettes de coke, par Fritz Linde, p. 218. — Procédé pour utiliser l'acide carbonique contenu dans le gaz d'éclairage, par Richard Pipping et Otto Trachmann, p. 218. — Procédé pour la préparation d'une masse inflammable pour allumettes, par Franz Deissler, p. 218. — Masse inflammable pour allumettes, par John Laudin et Auguste Jernander, p. 219.

Epuration et utilisation de résidus industriels, p. 219. — Procédé de traitement des résidus bruns de mélasse ou autres résidus organiques contenant de l'azote, par Edouard Wesemfelder, p. 219. — Procédé pour clarifier les eaux d'égouts et autres eaux résiduaires contenant de l'azote, par Ferdinand Eichen, p. 219. — Procédé d'épuration des eaux résiduaires, par Oscar Freysoldt, p. 219. — Procédé pour fabriquer des engrais au moyen de résidus industriels, par Chylinit Syndicat, p. 219.

Produits organiques à usage médical et divers, p. 219. — Procédé pour préparer des éthers formiques chlorés des alcools, des phénols et des dérivés phénoliques contenant des groupes oxhydryles libres, par Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Cie, p. 219. — Procédé pour préparer des éthers formiques chlorés des alcools, des phénols et des dérivés phénoliques contenant des groupes oxhydriles libres, par Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Cie, p. 219. — Procédé pour la préparation des éthers carboniques de la quinine et de la cinchonidine, par Vereinigte Chininfabriken Zimmer et Cie, p. 219. — Procédé pour préparer des dérivés argentiques solubles des matières protéiques, par Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Cie, p. 219. — Procédé pour préparer les éthers carboniques symétriques neutres, par Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Cie, p. 220. — Procédé pour l'obtention de matières albuminoïdes chlorées, par Pharmaceutisches Institut Ludwig Wilhelm Gans, p. 220. — Procédé pour la préparation électrolytique de la tropinone, par Merck, p. 220. — Procédé pour précipiter la caséine au moyen d'acide éthylsulfurique, par Maximilien Riegel, p. 220. — Procédé pour obtenir des matières albuminoïdes bromées, par Pharmaceutische Institut Ludwig Wilhelm Gans, p. 220. — Procédé pour la préparation de l'éther méthylmenthylique chloré, par Edgard Wedekind, p. 220. — Procédé pour obtenir des combinaisons solubles d'alcaloïdes et de caséine, par Chemische Fabrik Rhenania, p. 220. — Procédé pour l'obtention des dérivés métalliques alcalins des cétones cycliques, par E. Merck, p. 220. — Préparation de la morpholine, par Willy Marckwald, et Michael Chain, p. 220.

Brevets pris à Paris.

Cuirs et peaux. — Tannerie. — Mégisserie. — Corroierie, p. 221. — Tannage rapide, par Mindus, p. 221. — Procédé de préparation des fourrures pour la teinture, par Manufacture Lyonnaise de matières colorantes, p. 221. — Emploi dans le tannage des peaux des eaux sulfitées résiduaires de la fabrication de la pâte de bois, par Ferdinand Jean, p. 221. — Procédé de fabrication d'un cuir artificiel ou produits approchants, par Gevaert Naert, p. 221. — Procédé de tannage rapide permettant d'obtenir des peaux solides souples et à fleur incassable, par Turin, p. 222. — Perfectionnements apportés à la fabrication et au traitement du cuir, par Clowes, p. 222. — Procédé pour l'apprêtage des cuirs et des peaux, par Valentiner et Schwartz, p. 222. — Procédé de tannage rapide, par Brands, p. 222.

Papeterie, p. 222. — Procédé de fabrication de papier et de carton imperméable, par Société Laroche-Joubert, p. 222. — Procédé pour produire les fibres de tourbe purifiées et blanchies pouvant servir à la fabrication du papier, par Dr Max Krause. — Procédé pour fabriquer du papier avec de la paille, par Dr Böhm, p. 222. — Procédé de fabrication de la pâte à papier, par Berget, p. 222.

Métaux. — Fer et acier. — Electrométallurgie, p. 223. — Procédé d'application de l'aluminium sur le fer, la fonte et l'acier, par Schiele et Boisselot, p. 223. — Nouvel alliage d'acier, son procédé de trempe, par Trémulot, p. 223. — Procédé général de traitement des sulfures, par Germot, p 223. — Procédé perfectionné pour la fabrication et le trempage de l'acier et des pièces finies qui en sont formées ainsi que dans les dispositifs et appareils nécessaires à la production, par Andrews, p. 223. — Perfectionnements aux fours électriques en vue d'obtenir des métaux doux et autres matières qu'il faut soustraire au carbone des électrodes, par la Société électrochimique française de Froges, p 223 — Perfectionnement dans la fonte d'acier et dans sa fabrication, par Lundin, p. 223. — Perfectionnements dans la fonte d'acier et dans sa fabrication, par Lundin, p. 224. — Perfectionnement apporté à la fabrication de l'acier sur sole, par Monell, p. 224. — Procédé de carburation de l'acier, par Maurer, p. 224. — Procédé de brasure et fourneau à fusion pour braser divers objets, par Société Erste Œsterreichische Harlöth Unter-

nehmung, p. 224. — Perfectionnements aux plaques de blindage, par Donaldson, p. 224. — Procédé de fabrication de ferro-chrome doux, par Société électro-métallurgique française de Froges, p. 224.

OCTOBRE 1901. — 718e Livraison.

Théories de la teinture, par M. E. Schell, p. 625.
Nouveaux emplois de Pouzzolanes, par M. E. Leduc, p. 633.
Dosage du soufre dans la pyrite de fer, par M. R. Auzenay, p. 636.

Métallurgie.

Les carbures de calcium et de silicium employés à la réduction d'oxydes métalliques, de sels et de minerais, par M. B. Neuman, p. 636.
Sur la réduction au moyen de carbure de calcium, par M. Fr. v. Kügelgen, p. 638.
Effet de petites quantités d'arsenic sur les propriétés de cuivre, par M. E. A. Zewis, p. 639.
Sur la fabrication, les propriétés et les applications du magnalium, par M. Miethe, p. 640, etc.

Chimie analytique appliquée.

Méthode pour la préparation de l'acide sulfurique normal, semi-normal, déci-normal, etc., à concentration déterminée, par M. Richard K. Meade, p. 642.
Analyse du ferro-silicium et du silico-spiegel, par M. Fred. Ibbotson and Harry Brearley, p. 644.
Dosage du phosphore dans l'acier et dans le fer, par MM. Fred. Ibbotson et Harry Brearley, p. 646.
Dosage rapide du carbone dans l'acier, par M. Joband C. T. Davies, p. 647.
Analyse de minerais d'uranium et de vanadium, par M. Olivier, P. Fritchle, p. 647.
Recherche et dosage de très petites quantités de manganèse, par M. Hugh Marshall, p. 648.
Dosage volumétrique du bismuth, par M. G. Frerichs, p. 650.
Dosage volumétrique du cuivre à l'état d'oxalate, par M. C. A. Pétrus, p. 650.
Détermination de la chaux par la méthode au citrate, par M. M. Passon, p. 650.
Composition et analyse de la pourpre de Londres, par M. J. K. Haywood, p. 651.
Recherche de l'arsenic dans la bière, par M. V. Kirkby, p. 652.
Recherche de l'arsenic dans la bière, par M. C. Estcourt, p. 652.
Recherche de l'arsenic dans la bière, par M. H. Allen, p. 653.
Recherche de l'arsenic, du sucre, etc., dans la bière, par MM. B. J. Paul et A. J. Cowley, p. 653.
Méthode rapide pour chercher l'orangé d'aniline dans le lait, par M. H. B. Lythgoe, p. 653.
Dosage de l'amidon dans les pommes de terre, par MM. G. Baumert et H. Bod, p. 654.
Dosage de l'albumine, p. 654.

Chimie agricole.

Essais sur l'action de phosphates nouveaux, par M. le Dr Grimm, p. 655.
Préparation d'un superphosphate marchand, par M. O. Elschner, p. 658.
Sur la solubilité de l'acide phosphorique du phosphate d'os dans l'acide citrique, par M. Th. Methner, p. 659.
Contribution du laboratoire chimique du district agricole de la Caroline du Nord. — Modification de Kilgore à la méthode volumétrique de dosage de l'acide phosphorique, par M. C. B. Williams, p. 660.
Sur l'état de division de l'azote dans les engrais chimiques, par M. J. Ostersetzer, p. 662.
Utilisation des scories des hauts fourneaux comme engrais, par M. A. D. Elbers, p. 662.
Méthode rapide de dosage du potassium dans les sels de potasse, par M. H. Neubauer, p. 663, etc., etc.

Tannerie.

Sur le dosage des acides dans les jus de tannerie, par M. J. Paessler, p. 666.
Sur la détermination de la valeur des extraits tanniques, par M. le Dr Eberle, p. 667.
Nouveau procédé de dosage des matières tannantes, par MM. L. Specht et F. Lorenz, p. 669.

Académie des sciences.

Séance du 12 août, p. 670. — *Séance du 19 août*, p. 670. — *Séance du 26 août*, p. 671. — *Séance du 2 septembre*, p. 672.

Revue des brevets.

Brevets concernant les matières colorantes au point de vue de leurs applications à la teinture.

A. — *Brevets allemands accordés par l'Office de Berlin* analysés par Wahl.

Procédé de préparation de dérivés de la naphtacridine, par F. Ullmann, p. 225. — Préparation de colorants polyazoïques substantifs, par la Badische anilin et soda fabrik, p. 225. — Préparation de colorants polyazoïques dérivés de l'acide métanaphtylènediaminesulfonique du brevet 89061, par Kalle et Co, p. 225. — Préparation de colorants disazoïques primaires noirs dérivés de l'acide $\beta_1\beta_2$-amidonaphtol-β_3-sulfonique, par Léopold Cassella et Co, p. 225. — Préparation d'un colorant bleu pour laine, par Meister, Lucius et Brüning, p. 225. — Procédé de préparation d'un colorant noir pour coton, par Ch. Rudolf, p. 226. — Préparation de diamidonaphtaline $\alpha_1\beta_4\beta_1$, par Léopold Cassella et Co, p. 226. — Préparation d'éthers carboniques des phénols, par la Chemische fabrik v. Heyden, p. 226. — Procédé pour transformer les oxynaphtalines en amines correspondantes, par la Badische anilin und soda fabrik, p. 226. — Préparation de colorants du triphénylméthane solides aux alcalis, par la Clayton aniline et Co ltd, p. 226. — Procédé de préparation de colorants bleus du groupe de la gallocyanine, par la Compagnie Sandoz, p. 227. — Préparation de produits de condensation de dérivés p-nitrosés des amines secondaires ou tertiaires avec les composés méthyléniques, par Franz Lachs, p. 227. — Préparation d'un leucodérivé sulfuré en partant de l'orthoparadiamidophénol, par l'Aktiengesellschaft für anilin fabrikation de Berlin, p. 227. — Préparation d'urées cycliques, par Wilhelm Traube, p. 227. — Préparation de quinone et d'hydroquinone, par Th. Kempf, p. 227. — Préparation de diacétylanthrapurpurine, par Knoll et Co, p. 227. — Préparation

d'$\alpha_1\alpha_2$-nitronaphtol et de ses éthers au moyen de l'α_1-α_2-nitrochloronaphtaline, par la Chemische fabrik Griesheim, p. 227. — Préparation de l'acide ω-cyanométhylanthranilique (nitrile de l'acide phénylglycine-orthocarbonique), par les Farbwerke Muhlheim, Léonhardt et C°, p. 228. — Préparation de colorants azoïques substantifs dérivés des pyrazolones, par les Farbwerke, Meister, Lucius et Brüning, p. 228. — Préparation de colorants polyazoïques dérivés de l'acide $\alpha_1\beta_2$-naphtylènediamine-β_3-sulfonique, par Kalle et C°, p. 228. — Préparation de colorants polyazoïques noirs, par Kalle et C°, p. 228. — Préparation de colorants disazoïques allant du violet au rouge, par Léonhardt, p. 228. — Préparation de colorants disazoïques secondaires, par Farbenfabriken Bayer et C°, p. 228. — Préparation d'un colorant bleu dérivé de l'anthracène, par les Farbenfabriken Bayer, p. 229. — Préparation d'un colorant bleu dérivé de la p-diamidochrysazine, par les Farbenfabriken Bayer et C°, p. 229. — Préparation d'un colorant brun direct dérivé de la dinitronaphtaline $\alpha_1\alpha_4$, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, p. 229. — Préparation d'un colorant soufré dérivé de l'indazol, par Léopold Cassella et C°, p. 229. — Préparation de dérivés diparasubstitués de la diphénylamine ayant des positions ortho libres, par Meister, Lucius et Brüning, p. 229. — Préparation de dérivés halogénés de l'anthracène dans lesquels l'élément halogène se trouve lié au carbone central, par les Farbenfabriken Bayer et C°, p. 229. — Préparation d'un produit de condensation du p-amidophénol, par C. Rudolf, p. 228. — Préparation de colorants disazoïques dérivés du stilbène, par J. R. Geigy, p. 229. — Préparation de colorants monoazoïques teignant sur mordants et dérivés de l'acide picramique, par l'Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 230. — Préparation de dérivés monoazoïques en partant de l'acide $\alpha_1\alpha_2$-nitronaphtylaminesulfonique, par les Farbenfabriken Bayer, p. 230. — Préparation de matières colorantes du groupe des rhodamines, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, p. 230. — Préparation de colorants dérivés de l'acridine en partant de la benzaldéhyde, par la Badische anilin et soda fabrik, p. 230. — Préparation de colorants dérivés de l'acridine au moyen de la formaldéhyde, par la Badische anilin et soda fabrik, p. 230. — Préparation de phtaléines de la série de la naphtaline, par Meister, Lucius et Brüning, p. 230. — Préparation de colorants verts de la série de la naphtaline, par la Badische anilin et soda fabrik, p. 230. — Préparation de colorants dérivés de l'acridinium, par Fritz Ullmann, p. 231. — Préparation de leucogallocyanine et d'acides gallocyaninesulfoniques, par Durand et Huguenin, p. 231. — Préparation de colorants oxaziniques teignant en bleu intense, par L. Durand et Huguenin, p. 231. — Préparation d'un colorant soufré dérivé du dinitrophénylamidoindazol, par Léopold Cassella et C°, p. 231. — Préparation d'un colorant substantif contenant du soufre dérivé de la pyridine, par Kalle et C°, p. 231. — Préparation de colorants monoazoïques pour mordants dérivés des acides nitroamido phénolsulfoniques, par la Badische anilin et soda fabrik, p. 231. — Préparation d'azoïques dérivés des amidoammoniums, par l'Aktiengesellschaft für anilin fabrikation p. 231. — Préparation de colorants dérivés du phénylanthracène, par les Farbenfabriken Bayer et C°, p. 232. — Méthode pour teindre le coton avec les colorants au soufre, par Léopold Cassella et C°, p. 232. — Procédé pour obtenir des nuances noires sur laine au moyen des colorants disazoïques dérivés de l'acide o-amidophénol-p-sulfonique, par la Badische anilin und soda fabrik, p. 232. — Méthode pour obtenir des nuances bleu noir sur des fibres teintes en noir immédiat, par Léopold Cassella et C°, p. 232. — Procédé pour décorer les tissus, par Louis Préaubert, p. 232. — Rongeage d'indigo sur soie, par la Badische anilin und soda fabrik, p. 232. — Préparation de produits de condensation d'aldéhydes aromatiques avec les amines primaires ou leurs acides sulfoniques, par Johann Walter, p. 232. — Préparation d'un colorant disazoïque dérivé des acides $\alpha_1\alpha_4$-phénylnaphtylaminesulfoniques, par Farbenfabriken Bayer, p. 232. — Préparation de colorants pour la laine et la soie, par Louis Haas et The vidal fixed aniline dyes limited, p. 232. — Préparation d'un colorant bleu contenant du soufre, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, p. 232. — Préparation de colorants directs teignant le coton en brun ou en noir, par Lepetit, Dollfus et Gausser, p. 233 — Préparation d'un colorant bleu contenant du soufre, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, p. 233. — Préparation de p-diamidophénylamine-m-sulfonique, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, p. 233. — Procédé de préparation d'un colorant bleu dérivé de l'amidooxyanthraquinone, par les Farbenfabriken Bayer et C°, p 233. — Préparation d'acide dihydroxylaminochrysazinedisulfonique, par les Farbenfabriken Bayer, p. 233. — Préparation d'un colorant direct, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, p. 233. — Préparation d'indigo pur, par J. R. Geigy et C°, p. 234. — Procédé de préparation de colorants polyazoïques substantifs, par Kalle et C°, p. 234. — Préparation de colorants monoazoïques, par les Farbenfabriken Bayer et C°, p. 234. — Procédé de préparation de colorants solubles dérivés de l'anthracène, par la Badische anilin et sodafabrik, p. 234. — Procédé de préparation des tolunaphtacridines, par Fritz Ullmann, p. 234. — Préparation de l'éther benzylique de l'acide salicylique, par l'Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 234. — Préparation des bases du type l'hexahydrooxybenzylamine, par Meister, Lucius et Brüning, p. 234. — Préparation de p-amidobenzaldéhydeorthosulfonique, par Levinstein limited, p. 235. — Préparation de tétrahydrobenzylamines, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, p. 235. — Production de nuances bleues presque noires sur coton et soie au moyen d'acides amidonaphtolsulfoniques $\alpha_1\alpha_2$, par Badische anilin et soda fabrik, p. 236. — Préparation d'un colorant monoazoïque violet, par la Badische anilin et sodafabrik, p. 236. — Préparation de colorants monoazoïques, par Société pour l'industrie chimique, p. 236 — Procédé pour transformer les anthradiquinones ou les anthradiquinoneimides en oxyanthraquinones ou amidooxyanthraquinones, par les Farbenfabriken Bayer et C°, p. 236. — Procédé de préparation de colorants anthracéniques verts solides au foulon, par la Badische anilin et soda fabrik, p. 236. — Préparation d'indigo et de ses homologues, par Rod. Geigy et C°, p. 236. — Procédé de préparation de colorants du groupe des quinoneimides teignant sur mordants, par la Chemische fabrik von Heyden, p. 236. — Préparation de dérivés de l'anthraquinone, par la Badische anilin et sodafabrik, p. 236. — Procédé de préparation de colorants bleu vert dérivés de l'anthraquinone, par la Badische anilin et sodafabrik, p. 236. — Procédé de préparation de colorants du triphénylméthane, par Bœhringer et Sœhne, p. 237. — Préparation d'un colorant dihydroxylé dérivé de l'acridine, par Léopold Cassella et C°, p. 237. — Préparation de colorants directs sulfurés, par la Société pour l'indus-

trie chimique, p 237. — Préparation de colorants noirs substantifs, par la Société anonyme des matières colorantes de Saint-Denis, p. 267. — Préparation de colorants sulfurés directs, par The Clayton aniline et C°, p. 237. — Préparation d'un colorant noir pour coton, par l'Aktiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 237. — Préparation d'un produit de condensation homogène et stable de la formaldéhyde avec l'indigo blanc, par la Badische anilin und soda fabrik, p. 237. — Préparation de nitrométaphénylènediaminesulfonique, par la Badische anilin und soda fabrik, p. 238. — Procédé de préparation d'acides amidophényltartroniques, par Ch. Bœhringer et Sœhne, p. 238. — Procédé de préparation d'acides thiosulfoniques des amines aromatiques et des métadiamines, par la Clayton aniline et C°, ltd, p. 238. — Procédé de préparation d'$\alpha_1\alpha_3$-chloronitronaphtaline au moyen d'α-chloronaphtaline, par la Société Griesheim-élektron, p. 238. — Procédé de préparation de colorants bleus solides au foulon, appartenant au groupe de l'anthracène, par la Badische anilin und sodafabrik, p. 238. — Préparation d'un colorant brun direct, par l'Aktiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 238. — Procédé de préparation de colorants directs teignant en gris foncé, par Meister, Lucius et Brüning, p. 238. — Procédé de préparation d'indigo et d'indigo substitué au moyen des éthers des acides anthranilamidoacétiques, par la Chemische fabrik von Heyden, p. 238. — Procédé de préparation d'une laque au moyen d'acides β-naphtylaminesulfoniques et de β-naphtol, par la Badische anilin und soda fabrik, p. 239.

B. — *Brevets français*, analysés par Thabuis.

Procédé de fabrication de matières colorantes bleu noir contenant du soufre, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 239. — Nouvelles couleurs brunes sulfurées directes et leur procédé de fabrication, par Vidal, p. 239. — Procédé pour la fabrication de nouvelles matières colorantes dérivées de l'anthraquinone, par Société Farbenfabriken, p. 239. — Procédé pour la fabrication de nouvelles matières colorantes dérivées de l'anthraquinone, par Société Farbenfabriken, p. 239. — Même brevet que ci-dessus, p. 239. — Même brevet que ci-dessus, p. 239. — Préparation d'acides sulfoniques de nouvelles matières colorantes de l'anthraquinone, par Société Farbenfabriken, p. 239. — Production de dérivés halogénés de la 1 : 4 diamidoanthraquinone et des matières colorantes dérivées, par Société Badische anilin und sodafabrik, p. 240. — Nouvelles matières colorantes noires substantives, par Société anonyme de matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis, p. 240. Même brevet que ci-dessus, p. 240. — Production de nouvelles matières colorantes azoïques teignant directement le coton, p. 240. — Production de nouvelles matières colorantes azoïques et de produits intermédiaires pour la préparation de ces colorants, par Société anonyme des produits Fred. Bayer, p. 240. — Même brevet, p. 240. — Production de colorants bleus pour coton, par Manufacture Lyonnaise de matières colorantes, p. 240. — Même brevet, p. 241. — Procédé pour la fabrication de matières colorantes bleues pour coton, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 241. — Procédé pour la production de nouveaux dérivés de l'alphyl : 1 : 4 : nitronaphtylamine et de nouveaux colorants substantifs qui contiennent du soufre, qui en dérivent, par Fabrique de produits chimiques ci-devant Sandoz, p. 241. — Fabrication de matières colorantes bleues acides dérivant de la naphtylmétaphénylène-diamine, par Compagnie Parisienne de couleurs d'aniline, p. 241. — Production de nouvelles matières colorantes dérivées du triphénylméthane, par Société anonyme des produits Fréd. Bayer, p. 241. — Procédé de production de colorants jaune orangé dérivés de l'acridine, par Société Actien Gesellschaft für anilin fabrikation, p. 242. — Production de colorants indigotiques, par Société Badische anilin und sodafabrik, p. 242. — Fabrication d'une matière colorante pour laine, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 242. — Préparation de nouvelles matières colorantes azoïques, par Société anonyme des produits Fréd. Bayer, p. 242. — Production de colorants monoazoïques brun jaune-brun rouge, par Société Badische anilin und soda fabrik, p. 243. — Production de colorant brun pour coton, par Société Actiengesellschaft für anilin Fabrikation, p. 243. — Production d'un colorant brun pour coton, par Société Actiengesellschaft sur anilin Fabrikation, p. 243. — Procédé de fabrication d'une matière colorante bleue contenant du soufre et dérivant de la p-amido-p-oxydiphénylamine, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 243. — Fabrication de matières colorantes soufrées pour coton et dérivant des dinitronaphtalines 1 : 8 : et 1 : 5 de la trinitronaphtaline et de leurs dérivés, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 243. — Production d'un colorant sulfuré pour coton, par Société Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, p. 243. — Fabrication de produits de condensation des dinitronaphtalines 1 : 8 et 1 : 5 et des colorants qui en dérivent, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 243. — Fabrication de matières colorantes à mordants de nuances jaune orangé-rouge, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 244. — Production d'un colorant soufré dérivant de la p-dialcoylamido-p oxydiphénylamine ainsi que son leucodérivé, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, p. 244. — Procédé pour la fabrication de nuances solides, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 244. — Nouveau genre de couleurs, par Lumière, p. 244. — Production de produits substitués des colorants soufrés, par Société anonyme des produits Bayer, p. 244. — Production des colorants de la série de l'anthracène, par Société Badische anilin und sodafabrik, p. 244. — Procédé pour la fabrication d'Indigo, par la Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 245. — Production d'un colorant soufré pour coton, par Société Actiengesellschaft für anilin Fabrikation, p. 245. — Production d'un colorant soufré pour coton, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 245. — Nouvelle matière colorante appelée « Oleocyanine » et son dérivé, la gélatine végétale colorée ou non, par Trottier, p. 245. — Transformation des dérivés indigotiques en bleu d'indigo, par Société Badische anilin und soda Fabrik, p. 245. — Production d'acridines dihydroxylées, par Manufactures lyonnaises de matières colorantes, p. 245. — Production d'un colorant noir pour coton, par Société Actiengesellschaft für anilin Fabrikation, p. 245. — Production de sulfoconjugués de la série du diphénylnaphtylméthane, par Société Actiengesellschaft für anilin Fabrikation, p. 245. — Production de nouvelles matières substantives noires, par Société Levinstein, p. 246. — Production de colorants teignant sur mordants de jaune à orangé, par Lange, p. 246. — Production de colorants substantifs bleus et de matières premières servant à leur préparation, par Société Badische anilin und sodafabrik, p. 246. — Préparation de matières colorantes du tri-

phénylméthane, par Raison commerciale C. F. Bœhringer et Sœhne, p. 246. — Procédé pour la fabrication des matières colorantes contenant du soufre, dérivées de la m-toluylènediamine, par Société Jean Rod. Geigy et Cie, p. 246. — Fabrication de matières colorantes substantives variant du brun au brun noir, par Allers, p. 247. — Production d'un colorant noir pour coton, par Actiengesellschaft für anilin Fabrication, p. 247. — Production de matières colorantes contenant du soufre, par Société Jean Rod Geigy, p. 247. — Production d'un colorant de la 1 : 5 dinitronaphtaline, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 247. — Production de colorants de la série de l'anthracène, par Société Badische anilin und soda-fabrik, p. 247. — Préparation de colorants de la série de la thiazine et de corps intermédiaires pour la préparation de ces colorants, par Kehrmann, p. 247. — Procédé de production d'indigo, par Prof. Hugo Erdmann, p. 248. — Production de nuances orangées résistant au lavage et à la lumière, par Société Badische anilin und Soda Fabrik, p. 248. — Production de tétra et polyoxynaphtalènes et leur application en teinture, par Société Badische anilin und soda Fabrik, p. 248. — Production de matières colorantes directes pour coton, par Société Actiengesellschaft für anilin Fabrikation, p. 249 — Production de colorants nouveaux dérivant de l'acide amidonitrosalicylique, par Manufacture Lyonnaise de matières colorantes, p. 249. — Production de colorants anthracéniques acides, variant du bleu au vert, par Société Badische anilin und soda Fabrik, p. 249. — Production de colorants disazoïques au moyen d'acides m-diamidophénolsulfoniques, susceptibles d'être chromés sur fibre, par Société Badische anilin und Soda Fabrik, p. 249. — Nouvelles matières colorantes basiques, par Société anonyme des produits Bayer, p. 250. — Production de noir d'aniline sur la laine et autres filaments ou fibres d'origine animale, par Bethmann, p. 250. — Production de colorants bleus teignant le coton sans mordants, par Société Badische anilin und soda Fabrik, p. 250. — Production de colorants diazoïques au moyen d'acide m-diamidophénol sulfonique, susceptibles d'être chromés, par Société Badische anilin und soda Fabrik, p. 250. — Production d'un colorant noir, par Emile Kœchlin, p. 250. — Production de colorants de la série de l'anthracène, solubles dans l'eau, par Société Badische anilin und soda Fabrik, p. 251. — Production d'indophénolthiosulfos au moyen d'acides phénolsulfurés et leur transformation en nouveaux dérivés sulfurés d'indophénols, par Société pour l'industrie chimique, p. 251. — Fabrication d'une matière colorante soufrée dérivant de la 2 : 4 : dinitro p oxydiphénylamine, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p 251. — Fabrication d'un colorant noir, par Emile Kœchlin, p. 251. — Nouveaux colorants rouges de la série du triphénylméthane, par Ville, p. 251. — Production de colorants bleus de la série du diphénylnaphtylméthane, par Société Actiengesellschaft für anilin Fabrikation, p. 251. — Production de matières colorantes soufrées noires teignant directement le coton, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 251. — Colorant bleu de la série de l'anthracène, par Société Badische anilin und soda Fabrik, p. 252. — Colorants rouges tirant sur mordants, par Société Badische anilin und soda Fabrik, p. 252. — Nouvelles matières colorantes disazoïques, trisazoïques et polyazoïques, au moyen de l'acide amidonaphtolsulfonique (2,5,7,), par Société pour l'industrie chimique, p. 252. — Colorants de la série de l'anthracène allant du bleu au bleu vert, par Société Badische anilin und soda Fabrik, p. 252. — Préparation de l'α-thioisatine et d'indigo, par Société Jean-Rod. Geigy, p. 252. — Matière colorante de la série de l'anthracène, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 252. — Nouveaux composants azoïques et colorants azoïques, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 252. — Production de colorants bleus contenant du soufre, dérivés de la p-monoalcoylamido-p oxydiphénylamine, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, p. 253. — Nouvelle matière colorante azoïque dérivée de l'acide picramique, par Société Lucien Picard et Cie, p. 253.

C. — *Brevets anglais*, analysés par M. Wahl.

Préparation d'un colorant bleu pour mordants, dérivé de l'anthraquinone, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, p. 253. — Préparation de nouvelles matières colorantes et de matières premières, par la Badische anilin und soda Fabrik, p. 253. — Préparation d'une matière colorante teignant le colon en noir, par l'Actiengesellschaft für anilin Fabrikation, p. 254. — Perfectionnements dans la production de pâte d'indigo, par la Badische anilin und soda Fabrik, p. 254. — Préparation de produits de transformation de matières colorantes, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, p. 254. — Préparation de nouveaux colorants azoïques pour coton, par les Farbenfabriken, vorm. Bayer et C°, p. 255. — Préparation de matières colorantes dérivées de l'acide $\beta_1\beta_2$-amidonaphtoldisulfonique, par Léopold Cassella et C°, p. 255. — Préparation de nouvelles matières colorantes azoïques et de nouveaux produits intermédiaires, par les Farbenfabriken vorm. Bayer et C°, p. 255. — Préparation de nouvelles matières colorantes trisazoïques, par les Farbenfabriken vorm. Bayer et C°, p 256. — Préparation de nouveaux produits intermédiaires et de nouveaux colorants azoïques qui en dérivent, leur emploi en teinture et leur traitement sur la fibre, par la Badische anilin und soda Fabrik, p. 256. — Préparation d'un colorant azoïque violet noir pour laine, par les Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, p. 257. — Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes azoïques et de laques qui en dérivent, par la Badische anilin und soda Fabrik, p. 257. — Perfectionnements dans la préparation de monoazoïques dérivés des acides amidonaphtolsulfoniques, par Léopold Cassella et C°, p. 257. — Perfectionnements dans la préparation d'un noir pour coton solide aux acides, par Wladimirowitsch Stolaroff, p. 257. — Préparation de colorants dérivés de l'alizarine teignant les fibres végétales, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, p. 257. — Préparation d'un colorant noir teignant le coton directement, par l'Aktiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 258. — Préparation d'un colorant noir teignant le coton sans mordant, par l'Aktiengesellschaft für anilin Fabrikation, p. 258. — Préparation d'un colorant noir direct, par l'Aktiengesellschaft für anilin Fabrikation, p. 258. — Préparation de nouveaux colorants, par le Dr M. Lange, p. 258. — Préparation de nouveaux composés aromatiques et de matières colorantes qui en dérivent, par la Badische anilin und soda fabrik, p. 258. — Préparation de nouveaux dérivés halogénés de la série de l'anthracène, par la Badische anilin und soda Fabrik, p. 259. — Préparation d'une nouvelle matière colorante bleue, par la Badische anilin und soda Fabrik, p. 259. — Préparation de colorants trisazoïques bleus, par les Farbenfabriken Bayer, p. 259. — Préparation d'homologues de l'α-isatineanilide et d'indigo, par J. R. Geigy

et C°, p. 260. — Préparation de matières colorantes de la série de l'anthracène, par les Farbenfabriken Bayer, p. 261. — Perfectionnements dans la préparation de colorants du triphénylaméthane, par C. F. Bœhringer et Sœhne, p. 261. — Préparation d'un colorant noir direct, par l'Aktiengesellschaft für anilin Fabrikation, p. 262. — Perfectionnements dans la préparation d'une pâte d'indigo soluble, par Flick, p. 262. — Préparation d'un colorant bleu soufré, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, p. 262. — Préparation d'un nouveau colorant noir par l'Aktiengesellschaft für anilin Fabrikation, p. 262. — Préparation d'un colorant noir pour coton, par l'Aktiengesellschaft für anilin Fabrikation, p. 262. — Perfectionnements dans la préparation de colorants directs, par Kalle et C°, p. 263. — Procédé pour obtenir sur laine des nuances bleu à bleu noir solides à la lumière et au savon, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, p. 263. — Préparation d'un colorant brun pour coton au moyen de la dinitronaphtaline 1 : 8, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, p. 263. — Préparation de colorants disazoïques mixtes dérivés de la naphtylènediamine 1,5, par la Badische anilin und soda Fabrik, p. 263. — Préparation de colorants substantifs solides aux alcalis, aux acides et à la lumière, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, p. 264. — Préparation de produits de condensation du p-amidophénol ou de ses homologues, par Christian Rudolph, p. 264. — Préparation de colorants monoazoïques pour mordants, par l'Aktiengesellschaft für anilin Fabrikation, p. 264. — Préparation d'un colorant pour laine, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, p. 264. — Préparation d'un leucodérivé renfermant du soufre, par l'Aktiengesellschaft für anilin Fabrikation, p. 265. — Préparation de colorants disazoïques noirs, par l'Aktiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 265. — Préparation de nouvelles matières colorantes de la série de l'acridine, par les Farbenfabriken Bayer, p. 265. — Perfectionnements dans la préparation de produits intermédiaires et de colorants dérivés de l'anthraquinone, par la Badische anilin und soda Fabrik, p. 266. — Préparation de colorants azoïques dérivés des amidoammoniums, par l'Aktiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 266. — Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes de l'anthracène, par la Badische anilin und soda Fabrik, p. 266. — Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes, par Albert Haagen, p. 266. — Préparation de matières colorantes contenant du soufre, par la Badische anilin und soda Fabrik, p. 267. — Préparation de colorants azoïques noirs directs, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, p. 267. — Préparation de colorants azoïques, par la Badische anilin und soda Fabrik, p. 267. — Préparation de nouveaux acides sulfoniques des rhodamines, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, p. 268. — Préparation d'indophénolthiosulfonates dérivés des indophénols sulfonés, par la Société pour l'industrie chimique, p. 268.

D. — *Brevets américains* analysés par M. Jandrier.

Matière colorante noire monoazoïque, par Kalle et Cie, p. 268. — Nouveau procédé de teinture, par Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, p. 268. — Matière colorante azoïque violet noir, par Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, p. 269. — Procédé de fabrication de matières colorantes basiques, par Farbenfabriken, p. 269. — Procédé de préparation de matières colorantes bleues dérivées du triphénylméthane, par Farbenfabriken, p. 269. — Matière colorante noire, par Actiengesellschaft für anilin Fabrikation, p. 270. — Matière colorante disazoïque bleue, par Actiengesellschaft für anilin Fabrikation, p. 270. — Matière colorante disazoïque, par Badische anilin und soda Fabrik, p. 270. — Matière colorante disazoïque, par Badische anilin und soda fabrik, p. 270. — Matière colorante disazoïque, par Badische anilin und soda fabrik, p. 270. — Matière colorante disazoïque, par Badische anilin und soda Fabrik, p. 270. — Matière colorante diazoïque, par Badische anilin und soda Fabrik, p. 270. — Dérivés de la guanidine, par Farbenfabriken, p. 271. — Mélange de différents dérivés de la guanidine, par Farbenfabriken, p. 271. — Procédé de préparation de matières colorantes azoïques rouges, par Farbenfabriken, p. 271. — Matières colorantes azoïques rouges, par Farbenfabriken, p. 272. — Procédé de préparation de matières colorantes disazoïques, par Farbenfabriken, p. 272.

NOVEMBRE 1901. — 719e Livraison.

Les produits chimiques à l'Exposition Universelle de 1900, par MM. P. Gloess et R. Bernard (*suite*), p. 673.

Sur la recherche et le dosage de l'acide oxalique dans l'eau oxygénée, par M. D. A. Roche, p. 694.

Résines.

Sur la térébenthine de l'Abies canadensis (Baume du Canada), par MM. A. Tschirch et Ed. Brüning, p. 695.

Sur la térébenthine du Picea vulgaris Link (Térébenthine du Jura), par MM. A. Tschirch et Ed. Brüning, p. 702.

Sur la térébenthine du Pinus Pinaster (Térébenthine de Bordeaux), par MM A. Tschirch et E. Brüning, p. 708. — **Les récentes études chimiques sur la colophane**, par M. W. Fahrion, p. 616.

Ciments.

Action de l'eau de mer sur les mortiers à pouzzolane, par M. O. Rebuffat, p. 718.

Sur la constitution des ciments hydrauliques, par M. O. Rebuffat, p. 720.

Les pouzzolanes artificielles, par M. O. Rebuffat, p. 722.

Vins.

Etudes sur la formation du vin. Les constituants solubles des feuilles de vigne, par M. C. Boettinger, p. 725.

Recherche de matières colorantes étrangères dans les spiritueux; par MM. C. A. Crampton et J. D. Simons, p. 729.

Contributions à l'analyse du vin, par M. F. Freyer, p. 730. — **Dosage de l'acide phosphorique dans les vins par la méthode officielle**, par M. A. Sartori, p. 731.

Académie des sciences.

Séance du 9 septembre, p. 732. — *Séance du 16 septembre*, p. 732. — *Séance du 23 septembre*, p. 733. — *Séance du 30 septembre*, p. 733. — *Séance du 7 octobre*, p. 734.

Société industrielle de Mulhouse.

Procès-verbaux des séances du Comité de chimie. *Séance du 11 septembre 1901*, p. 735.

Nécrologie.

Mort de M. R. Kœnig, p. 736.

Erratum.

Revue des brevets.

Brevets pris à Berlin, Londres, etc.

Métallurgie. — Métaux, p. 273. — Procédé d'extraction et de séparation de métaux des minerais sulfurés composés, par Louis-Michel Bullier et la Société des carbures métalliques, p. 273. — Liquide pour durcir l'acier, par Henri Arzberger, p. 273. — Procédé pour précipiter l'or des solutions de chlorure ou de bromure d'or, par Frédérick William Martino et Frédérick Stubs, p. 273. — Procédé d'extraction du zinc par distillation des matières contenant du zinc, par Jules-Léon Bobé et Alexis Tricart, p. 273. — Procédé de désagrégation de scories de cuivre contenant du zinc et du baryum, par F. Brünges, p. 273. — Procédé pour extraire les métaux des minerais sulfurés de zinc, oxydés ou grillés, par Albert Gardner Clark, p. 273. — Procédé pour réunir des fils, plaques, etc., de cuivre, d'aluminium ou de métaux analogues ou de leurs alliages, par Philippe Wieland et Max Robert Wieland, p. 273. — Procédé d'extraction de l'or d'un sable aurifère au moyen d'un liquide de densité intermédiaire, par Olaf Halvorsen, p. 273. — Procédé de traitement de minerais sulfurés composés, notamment de minerais de zinc riches en plomb, par Hugh Fitzalis Kirkpatrick Picard, p. 273. — Procédé pour allier le magnésium aux métaux et alliages métalliques, par Aluminium-und Magnesium-Fabrik, p. 274. — Procédé pour obtenir des alliages de potassium et de sodium dans le vide, par Georges-François Jaubert, p. 274. — Traitement des minerais complexes, par W. Worsey et H. Lancashire, p. 274. — Extraction du zinc, etc., des minerais complexes, par J. Gitsham, p. 274. — Traitement des minerais, complexes, par G. E. Davis et A. R. Davis, p. 274. — Traitement des minerais, par S. Ganelin, p. 274. — Procédé électrolytique pour la réduction directe du fer de ses minerais, par W. Baranow, p. 274. — Fusion de métaux peu fusibles, par H. O. J. Karlsson, p. 274. — Extraction de l'étain des objets qui en renferment, par Paul Bergsöe, p. 274. — Procédé pour souder les objets en aluminium, par Hjalmar Lange, p. 275. — Procédé de traitement des minerais renfermant de l'argent ou de l'argent et de l'or, par E. D. Kendall et E. N. Dickerson, p. 275. — Procédé de traitement des amalgames renfermant des métaux précieux et du cuivre, par J. Burfeind, p. 275. — Procédé de traitement des minerais de zinc, par Cowper-Coles Metal Extraction Syndicate, p. 275. — Or potable et procédé de préparation, par H. A. Richardson, p. 275. — Procédé de traitement des minerais complexes de zinc, par Cowper-Coles Metal Extraction Syndicate, p. 275. — Procédé de réduction des oxydes métalliques avec production ou non d'alliages, par H. S. Blackmore, p. 275. — Procédé d'extraction du cuivre des minerais tailings, etc., par J. G. Kessler, p. 275. — Procédé de traitement des minerais complexes, par J. W. Worsey et J. H. Lancashire, p. 276. — Procédé de traitement des minerais alumineux renfermant de l'or, par F. R. Carpentier, p. 276. — Procédé d'extraction de l'or de l'eau de mer, par H. C. Bull et B. Watling, p. 276. — Procédé de préparation simultanée de carbure de calcium et de siliciure de fer, par Walter Rathenau, p. 276. — Procédé de purification de la bauxite, par C. M. Hall, p. 276. — Procédé de purification de la bauxite, par C. M. Hall, p. 276. — Alumine purifiée et cristallisée, par C. M. Hall, p. 276. — Procédé de préparation de magnésite alcaline renfermant un excès de combinaison (*sic*), par Emile Kueff, p. 276. — Procédé de purification des saumures, par G. N. Vis, p. 276. — Procédé de préparation d'un composé fluoré, par J. A. Reich, p. 276. — Procédé de purification des oxydes d'aluminium, par C. M. Hall, p. 276.

Electrochimie. — Galvanoplastie, p. 277. — Procédé de transformation de l'acide carbonique en oxyde de carbone par voie électrique, par W. Engels, p. 277. — Appareil pour l'électrolyse des liquides, notamment pour l'obtention de liquide décolorant, par Paul Schoop, p. 277. — Procédé d'obtention par voie électrolytique d'alliages d'aluminium et de magnésium avec proportions dominantes d'aluminium, par Deutsche Magnalium-Gesellschaft, p. 277. — Procédé de dégraissage d'objets métalliques par voie électrolytique, par Carl Pataky, p. 277. — Procédé d'obtention de précipités galvaniques faciles à enlever, par Léon Bourdillon, p. 277 — Procédé pour produire des enduits conducteurs sur des objets non conducteurs aux fins de galvanoplastie, par W. Friedrich Krack, p. 277. — Procédé de purification de l'aluminium, par Pittsburgh Reduction C°, p. 277. — Procédé de réduction des sulfures métalliques, par L. M. Bullier, p. 277.

Produits chimiques, p. 277. — Procédé de déshydratation du chlorure de zinc, par Oskar Julian Steinhart, Julius Léonard Fox Vogel et Henry-Ernest Fry, p. 277. — Procédé pour éliminer le fer de la silice, des silicates, etc., par William Windle Pilkington, p. 278. — Procédé de fabrication de cyanures alcalins ou de ferrocyanures alcalins, par Jacob Grossmann, p. 278. — Procédé de fabrication d'acide acétique concentré au moyen d'acétate de chaux, par C. A. et Joh Behrens, p. 278. — Procédé de fabrication d'acide chlorhydrique chimiquement pur, par Fabrique C. de Haen, p. 278. — Procédé de préparation de charbon graphité, par Friedrich Mayer, p. 278. — Procédé de fabrication d'hydrate ferreux et de chlorure d'ammonium au moyen de solutions de chlorure ferreux, par Carl Wülffing, p. 278. — Procédé de fabrication d'un sulfure de zinc susceptible d'être employé comme couleur blanche avec obtention concomitante de sulfocyanures, par Emile Beringer, p. 278. — Procédé de fabrication d'anhydride sulfurique caractérisé par l'échauffement des corps dits de contact, par Hans Briegelb, p. 278. — Procédé de production de carbonate de strontiane au moyen de sulfate de strontiane, par W. H. Bresler, p. 278. — Procédé pour obtenir du carbure de calcium exempt de silicium, au moyen de matières premières siliceuses, avec obtention simultanée de ferrosilicium ou autres composés métalliques de silicium, par W. Rathenau, p. 278. — Procédé de préparation de dérivés incomplètement acétylés des composés polyoxhydrylés, par Knoll et C° p. 278. — Procédé de préparation de picrates, par Charles Girard, p. 279. — Procédé de transformation de mélanges gazeux contenant de l'ammoniaque en composés cyanés, par Edouard B. Besemfelder, p. 279. — Procédé de fabrication de cyanures au moyen de gaz provenant de la distillation sèche, par Julius Bueb, p. 279. — Procédé et appareil pour obtenir de l'acide carbonique pur et autant que possible au moyen de gaz qui se dégagent dans la fermentation alcoolique, par Actiengesellschaft für Theber-Trocknung, et Alois Grauang, p. 279. — Procédé et appareil pour fabriquer de l'acide sulfurique

de haute concentration, par L. Kessler, p. 279. — Procédé de fabrication d'un succédané de blanc de plomb, par George de Reinolth, p. 279. — Fabrication de cyanures et de ferrocyanures alcalins, par J. Grossmann, p. 279. — Fabrication de chromates et de bichromates de soude et de potasse, par F. M. Spence, D. D. Spence, et A. Shearer, p. 279. — Séparation du plomb et du zinc en solution, par G. E. et A. R. Davis, p. 280. — Utilisation des résidus de fabrication de l'acide azotique, par P. Claes, p. 280. — Fabrication d'articles en carborundum, par F. A. J. Fitzgerald, p. 280. — Préparation de persulfates organiques, par A. Lumière et L. Lumière, p. 280. — Préparation de dérivés de la saccharine, par A. Lumière et L. Lumière, p. 280. — Distillation sèche de bois et autres substances organiques solides, par M. Weissbein, p. 280. — Enduit réfractaire aux acides pour cuves, etc., par R. Panzl et A. Troetzcher, p. 280. — Masses capillaires pour absorption de liquide ou d'humidité, par A. E. Lauren, p. 280. — Pétrole ozonisé, par M. Otto, p. 280. — Procédé de préparation de fluosiliciures, par Carl. Enoch, p. 281. — Procédé de préparation de cyanures, par J. Grossman, p. 281. — Procédé de préparation des cyanures alcalins, par Deutsche Gold und Silber Scheide Anstalt, p. 281. — Procédé de préparations des amides, par Thomas Ewan, p. 281. — Procédé d'obtention d'oxyde de plomb, par Ambroise G. Fell, p. 281. — Appareil pour la production d'alcali caustique et d'un halogène gazeux, par Charles E. Acker, p. 281. — Procédé de préparation d'anhydride sulfurique, par Farbwerke autrefois Meister, Lucius et Bruning, p. 281. — Procédé de préparation d'anhydride sulfurique, par Farbwerke autrefois Meister-Lucius et Bruning, p. 281. — Procédé de récupération d'acide sulfureux, par N. C. Hodgkins et L. H. Sanford, p. 282. — Appareil pour la séparation des gaz susceptibles d'être liquéfiés tels que l'oxygène et l'azote, par R. Pictet, p. 282.

Céramique. — Verres. — Couleurs minérales, p. 282. — Procédé pour recouvrir de couches réfringentes les images transparentes imitant les tableaux sur verre, par Isidore Leroy, p. 282. – Procédé d'ornementation d'objets plastiques, par Fabrique Friedrich Gold Scheider, p. 282. — Procédé de préparation de couleurs d'aquarelle avec emploi de dichlorhydrine, par Fabrique Günther Wagner, p. 282. — Procédé pour obtenir un enduit réflecteur sur le verre des lampes à incandescence, par the Improved Electric Glow Lamp C°, p. 282. — Procédé pour obtenir des dessins irisés mats ou brillants sur objets de verre, par Max de Spaun, p. 282.

Chaux. — Ciments. — Matériaux de construction — Procédé de fabrication de Stuck, par Bonner Fahnenfabrik Dr Rudolf Meyer, p. 282. — Procédé pour obtenir une argile à modeler qui reste pendant longtemps plastique, par Wilhelm Knabe, p. 282. Procédé de fabrication d'un mélange de matières premières faciles à moudre pour la préparation de ciment Portland, par Waldemar Kjeldsen, p. 282. — — Procédé de fabrication de pierres artificielles, par Thomas Mathieson Thom et Albert-Charles Oaks, p. 282. — Procédé de fabrication de ciment de Portland brun, par Sally Wormser, p. 282. — Procédé pour éteindre à sec la chaux vive, par W. Olschewsky, p. 283.

Cellulose. — Papeterie, p. 283. — Procédé de préparation d'un dérivé acétylé de la cellulose, par Léonhard Lederer, p. 283. — Procédé de fabrication de produits de cellulose solides et brillants, par M. Fremery et J. Urban, p. 283. — Procédé de production de papier imperméable pour dessous de tapisserie, par Wilhelm Antony, p. 283. — Procédé pour rendre la laine plus douce au toucher, par G. Florin et H. Lagache, p. 283. — Procédé de préparation d'une solution de cellulose destinée à la fabrication de fils, par Bronnert, Fremery et Urban, p. 283. — Procédé pour l'obtention d'une solution cupro-ammoniacale de cellulose, par R. Langhans, p. 283. — Procédé de blanchiment, par Charles F. Cross et G. A. Parkes, p. 283. — Mélange pour laver et blanchir, par F. L. Bartelt, p. 283. — Procédé de production d'une matière pour recouvrir le plancher ou pour usages analogues, par A. Mayke et Fabrique, M. Langheinrich, p. 283. — Procédé de fabrication de produits de cellulose solides et brillants, par M. Fremery et J. Urban, p. 283. — Cartons composés de plusieurs couches, par August. Wilhelm Andernach, p. 283. — Procédé de préparation de celluloïd, par G. H. Benjamin, p. 284. — Procédé d'obtention d'hydrocellulose, par M. Althausse, représentant Fabrik chemische Preparate, p. 284. — Procédé d'obtention d'hydrocellulose, par M. Althausse, représentant Fabrik chemische Preparate, p. 284.

Amidon. — Sucre. — Gomme, p. 284. — Procédé de production de glucose au moyen de mucédinées et de moisissures, par Léon Calmette, p. 284. — Procédé de transformation de fibres de bois en glucose, par Alexandre Classen, p. 284. — Procédé de fabrication d'une colle au moyen de cosses de betteraves désaccharifiées, par Chemische fabrik Bettenhausen Marquart et Schulz, p. 284. — Procédé de fabrication d'une colle au moyen de cosses de betteraves désaccharifiées, par Chemische fabrik Bettenhausen Marquart et Schulz, p. 284. — Procédé d'utilisation des lessives résiduaires brunes provenant de la désaccharification des mélasses, par Edouard Besemfelder, p. 284.

Sucre. — Amidon, p. 284. — Préparation de dextrine, de glucose, etc.. C. M. Higgins, p. 284. — Procédé destiné à faciliter la cristallisation du sucre, par E. Delafond, p. 284. — Epuration et stérilisation du lait, par C. F. Fichstadt, p. 285. — Concentration des solutions d'albumine, par A. Gürber, p. 285.

Produits alimentaires — Boissons. — Leur conservation, p. 285. — Procédé de préparation d'un lait spécialement approprié à l'alimentation des enfants, par Alfred Schleissner, p. 285. — Procédé de fabrication d'une farine de blé purifiable, assimilable et se conservant bien, par Octave Avedyk, p. 285. — Procédé de fabrication d'un extrait, dont la saveur ressemble à celle de l'extrait de viande, au moyen de levûre de bière, de levûre pressée ou de levûre de vin sans fermentation spontanée, par Louis Aubry et la Wissenschaftliche Station für Brauerei, p. 285. — Procédé de fabrication d'une farine de poisson exempte d'odeur et de saveur, par Julius Schaeffer, p. 285. — Procédé de lavage de la levûre à l'acide acétique étendu, en vue de préparer des produits alimentaires, par Jean Pœters, p. 285. — Procédé de purification de matières albuminoïdes, par Eiweiss und Fleisch-Extract Cie, p. 285. — Procédé de fabrication d'un beurre de conserve avec emploi du mélange d'acides gras extraits du beurre, par Max Poppe, p. 285. — Procédé de fabrication de fromages bariolés, par Carl Stier, p. 285. — Procédé de fabrication d'un produit ou d'une farine alimentaire au moyen de lait maigre, avec emploi éventuel de jaunes d'œuf et d'hydrates de carbone, par Friedrich Jos. de Mehring, p. 285. — Procédé de fabrication d'un produit à base de chocolat et de lait, par Franz Abels, p. 286. — Procédé de transformation de

la gélatine en un produit alimentaire soluble et ne se gélatinisant pas, par Brat, p. 286. — Procédé d'extraction de protoplasma des levûres, par Force, société anonyme, p. 286. — Procédé de traitement des pommes de terre par l'anhydride sulfureux, par Isadore Centennial Freund, p. 286. — Procédé de fabrication d'albumine incolore, par Wilhelm Holtschmidt, p. 286. — Procédé de fabrication d'albumine et de peptone exempte de matières minérales, par Chemische Fabrik von Heyden, Actien Gesellschaft, p. 286. — Procédé d'obtention de caséine de lait à l'état sec et poreux, par John-Augustus Just, p. 286. — Procédé de fabrication d'un extrait de viande fournissant un bouillon clair, par Lebbin, p. 286. — Procédé pour enlever la saveur amère aux lupins et pour extraire de ceux-ci des albumines exemptes de matières amères, par Tropon-Gesellschaft, p. 286. — Procédé pour conserver les œufs, par C. Utescher, p. 286. — Procédé pour conserver la viande, les fruits, etc., par Ernest Rüping et Wilhelm Lanwer, p. 286. — Procédé de distillation du bois pour la production de charbon de bois et récupération des sous-produits, par C. W. Bilfinger, p. 286. — Purification électrolytique de l'alcool brut, par J. H. Lavolley et J. E. Bourgoin, p. 287. — Appareil pour la distillation du bois, par G. O. Gilmer, p. 287.

Alcool. — Vinaigre, p. 287. — Epuration de l'esprit de vin, par Selivanovsky, p. 287. — Fabrication de vinaigre avec les moûts employés pour la fabrication de levûre, par A. Jörgensen et G. Olsen, p. 287.

Poudres. — Explosifs, p. 287. — Poudre sans fumée, par G. A. Aschan, p. 287. — Préparation d'explosifs, par J. Roos et W. D. Cairney, p. 285. — Préparation d'explosifs nitrés, par W. D. Horland, p. 287. — Nouvel explosif, par Adam C. Girard, p. 287. — Procédé pour augmenter la stabilité de la nitrocellulose, par A. Luck, Dartford et C. F. Cross, p. 287. — Procédé de préparation de l'acide picrique au moyen de l'aniline, par Westfalisch-Anhaltische Sprengstoff Aktiengesellschaft, p. 287. — Procédé de préparation des picrates, par A. C. Girard, p. 287. — Nouvel explosif, par J. E. Blomen et H. C. Aspinwall, p. 287. — Procédé d'obtention d'explosifs, par J. E. Blomen et H. C. Aspinwall, p. 287.

Produits organiques à usage médical et divers, p. 288. — Procédé de fabrication d'éthers, d'alcools secondaires et d'acides carboniques, par Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Cie, p. 288. — Procédé de fabrication d'éthers, d'alcools secondaires et d'acides carboniques, par Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Cie, p. 288. — Procédé de fabrication d'éthers, d'alcools secondaires et d'acides carboniques, par Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, p. 288. — Procédé de préparation de xanthines-(9)-alkylées, par C. F. Böhringer et Fils, p. 288. — Procédé de fabrication d'un produit soluble contenant de la caféine et de la quinine, par Schröder et Kramer, p. 288. — Procédé de préparation de composés d'argent solides, alcalins et ne coagulant pas l'albumine, par Chemische Fabrik auf Actien (vorm. Schering), p. 289. — Procédé de préparation de l'anhydride phénoxyacétique, par Chemische Fabrik auf Actien (vorm. Schering), p. 289. — Procédé de préparation de composés insipides de brome, de tannin et d'albumine, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 289. — Procédé de préparation d'acide salicylglycolique, par Knoll et Co, p. 290. — Procédé pour l'obtention de peptone, par Chemische fabrik von Heyden, p. 290. — Procédé de fabrication de camphorates de phényldiméthylpyrazzolone, par Farbwerke vormals Meister, Lucius et Brüning, p. 290. — Procédé de préparation d'un dérivé de l'urée, par Farbenfabriken, p. 290. — Procédé de préparation d'un dérivé de l'urée, par Farbenfabriken, p. 291. — Procédé de préparation d'un dérivé de la sulfo-urée, par Farbenfabriken, p. 291. — Procédé de préparation de diéthylcarbinol-uréthane, par Farbenfabriken, p. 291. — Procédé de préparation de méthylisopropylcarbinoluréthane, par Farbenfabriken, p. 291. — Procédé d'obtention de dérivés des oxy-aldéhydes aromatiques, par Farbenfabriken, p. 291. — Procédé de préparation de dérivés des acides oxycarboniques, par Farbenfabriken, p. 292. — Procédé d'obtention de l'acide phénylglycine-ortho-carboxylique, par Farbwerke vormals Meister, Lucius et Brüning, p. 292. — Dérivés de la nitronaphtaline et procédé de préparation, par Chemische Fabrik, Griesheim Elektron, p. 292. — Procédé de préparation d'acides oxytartroniques, par C. F. Böhringer, p. 292. — Procédé de préparation de purines alkylées, par C. F. Böhringer, p. 292. — Procédé de préparation d'aldéhydes aromatiques amidées, par Böhringer et fils, p. 292. — Produits de condensation de l'alloxane avec les phénols, par C. F. Böhringer et fils, p. 292. — Procédé de préparation d'acides amidotartroniques de la série aromatique, par C. F. Böhringer et fils, p. 292. — Procédé de préparation d'acide paramidophénylglyoxylique, par C. F. Böhringer et fils, p. 293. — Procédé de préparation de Baking-powder, par W. D. Patten, p. 293. — Composé renfermant de la formaldéhyde et un dérivé sulfoné d'un hydrocarbure sulfuré, par Ichthyol Gesellschaft, p. 293. — Procédé d'imperméabilisation, par C. S. Friedmann, p. 293. — Procédé pour obtenir la morpholine et ses dérivés, par Willy Marckwald et Michael Chain, p. 293. — Procédé pour ramener à l'état pulvérulent les produits de condensation de l'aldéhyde formique et du gaïacol ou de la créosote, par Léopold Spiegel, p. 293.

Corps gras. — Savons. — Huiles minérales, p. 293. — Procédé de fabrication de graisses et huiles neutres et d'huiles minérales, par Electricitats-Actiengesellschaft, vormals Schuckert, p. 293. — Procédé de purification de résidus d'huiles minérales, par C. Daechsner, p. 293. — Traitement des huiles de goudrons lourdes pour la préparation de désinfectants, etc., par H. Nördlinger, p. 293. — Procédé de fabrication d'un savon de résine acide contenant des quantités suffisantes de résine libre pour le collage du papier, par Heinrich Hampel, p. 294. — Procédé d'oxydation des huiles, par A. S. Kamaze, p. 294.

Cires. — Résines. — Vernis. — Caoutchouc. Celluloïd, p. 294. — Procédé de régénération du caoutchouc, par C. Th. Brimmer, p. 294. — Procédé de fabrication d'un succédané de la gutta-percha, par Ludwig Heinrich Lang, p. 294. — Procédé de fabrication de linoléum sans employer d'huile de lin oxydée, par L. P. Hviid, Simon Ammundsen et C. Aug. Rassmussen, p. 294. — Procédé de fabrication de vernis, par Dr Zühl et Eisemann, p. 294. — Procédé de production d'un mélange homogène de glycérine et de gluten pour réparer les détériorations des pneumatiques, par Isidor Hendrix, p. 294. — Procédé de production d'un vernis sur grands objets métalliques, par Max Herz et Müller, p. 294. — Procédé de récupération du solvant dans le procédé dit d'immersion, par Zieger et Wiegand, p. 294. — Procédé de fabrication d'une cire à cacheter noire, par Albin Karg, p. 294. — Procédé de fabrication d'une masse semblable au celluloïd, par Zühl et Eisemann, p. 294. — Procédé de fabrication d'une masse semblable au celluloïd, par Farbwerke vorm. Meister

Lucius et Brüning, p. 294. — Procédé de fabrication d'une matière pouvant être ajoutée au caoutchouc, par Reuben Hilton Chase, p. 294. — Procédé de fabrication d'une masse protégeant contre la rouille, par Chemische Fabrik Gross Weissandt, p. 295. — Procédé de fabrication de vernis vulcanisés, par Franz, Charlotte et Rose Wege, p. 295.

Résines. — Caoutchouc, p. 295. — Dévulcanisation du caoutchouc, par Arth. H. Martes, p. 295. — Préparation d'un corps analogue au caoutchouc et à la gutta-percha, par Ch. Ives, p. 295. — Obtention d'une masse analogue à la vulcanite, par Volenite Limited, p. 295. — Asphalte artificiel, par C. C. T. Weldick, p. 295.

Essences. — Parfums, p. 295. — Procédé de fabrication d'éthers rhodoliques, par Léopold Cassella et Cie, p. 295. — Procédé de fabrication d'ionone, par Haarmann et Reimer, p. 295. — Procédé de fabrication de l'acide acétylphénylglycineorthocarbonique, par Badische anilin und soda fabrik, p. 295. Production de parfums de fleurs synthétiques, avec emploi d'éther méthylique de l'acide anthranilique, par Ernest Erdmann et Hugo Erdmann, p. 295. — Procédé d'extraction des parties constitutives alcooliques de l'essence de bois de santal des Indes Occidentales, par Heine et Cie, p. 295. — Procédé de fabrication de l'éther méthylique de l'acide anthranilique, par Schimmel et Cie, p. 296.

Combustible. — Eclairage. — Gaz. — Allumettes, p. 296. — Elimination des composés de fer volatils (ferrocarboxyle) contenus dans le gaz d'eau, par Société internationale du gaz d'eau, p. 296. — Corps à incandescence pour lampes électriques, par Alexandre Just, p. 296. — Procédé de fabrication de gaz, par Frédéric Mayer, p. 296. — Procédé de purification du gaz d'éclairage, par Richard Pippig et Otto Trachmann, p. 296. — Procédé de purification du gaz d'éclairage, par Richard Pippig et Otto Trachmann, p. 296. — Procédé de purification du gaz d'éclairage, par Richard Pippig et Otto Trachmann, p. 296. — Procédé pour rendre l'emploi de l'acétylène moins coûteux, par Albrecht Heil, p. 296. — Procédé de purification de l'acétylène, par « Frankolin », Acetylen Gas Reinigungs gesellschaft, p. 296. — Procédé pour refroidir les gaz des fours à coke, par Emil Hülsbruch, p. 296. — Procédé de briquetage des poussières de houille au moyen d'empois d'amidon, par Bruno Dumont du Boitel, par 296. — Procédé pour rendre insensible à l'action de l'humidité atmosphérique le carbure de calcium, par C. H. Worsnop, p. 296. — Procédé de fabrication de corps à incandescence résistants, par Gustav Meyer, Emmanuel Cervenka et Joseph Bernt, p. 297. — Procédé de fabrication d'allumettes exemptes de phosphore et s'allumant par frottement contre n'importe quelles surfaces, par Sören Lemvig, Foq et Aage Georg Kirschner, p. 297.

Combustibles. — Gaz. — Eclairage, p. 297. — Préparation d'un carbure qui ne se décompose pas à l'air, par J. Orlowski, p. 297. — Obtention de mélanges de carbures qui n'offrent aucun danger d'explosion lors de la préparation du gaz, par F. L. Toby et O. S. Borch, p. 297. — Purification du gaz, par J. Dewrawe, à Southwark, Surrey et J. H. Paul, p. 297. — Masse pour allumettes, par J. Landin et A. Jernander, p. 297.

Cuirs. — Peaux. — Pelleterie. — Gélatine. — Colle, p. 297. — Procédé pour préparer les fourrures pour la teinture, par Léopold Cassella et Cie, p. 297. — Procédé pour accélérer le tannage au moyen d'extraits végétaux avec emploi d'un mélange d'une cétone et d'un éther oxyde, par Camille Durand, p. 297. — Procédé de fabrication de tubes en gélatine, par Vereinigte gelatine und gelatoidfolien und filterfabriken, p. 297.

Cuirs. — Peaux. — Tannerie, p. 297. — Préparation de liquides de tannerie, p. A. Thompson et E. Blin, p. 297. — Procédé de tannage rapide, par G. Feith, p. 298. — Conservation des cuirs et peaux au moyen de mélasse, par J. W. Scott, p. 298.

Engrais. — Agriculture, p. 298. — Procédé de fabrication d'engrais à action lente, par Carl. Roth, p. 298. — Procédé d'inoculation de la terre arable par des bactéries du sol, par Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Cie. p 298. — Procédé de conservation des engrais, par Fritz Lucke, p. 298. — Procédé de fabrication d'un fourrage au moyen de tourbe, par Hugo Borntraeger et Wilhelm Wagner, p. 298. — Fungicide pour plantes de culture, par Bayerische actien gesellschaft für chemische und landwirthschaftlich-chemische preparate, p. 298. — Procédé d'obtention d'un produit contenant du fer et de la protéine du sang, par D[r] Hofmann, p. 298. — Procédé de préparation de composés insipides de brome, de tannin et de gélatine, par Actien gesellschaft für anilin fabrikation, p. 298. — Procédé de préparation d'éthers carbonyldiphénylglyciniques, par Badische anilin und soda fabrik, p. 298. — Procédé de préparation de dérivés aldéhydiques chlorés, par Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer et Cie, p. 298. — Procédé de préparation d'homologues de la xanthine, par C. F. Böhringer et fils, p. 299. — Procédé de traitement du gluten et des matériaux qui en renferment, par Léopold Sarason, p. 299. — Procédé de préparation de dérivés alcalins des amidocétones cycliques, par Maison E. Merck, p. 299. — Procédé de préparation de nouvelles bases au moyen d'anhydroformaldéhydeaniline et de ses homologues, par Ernst Erdmann, p. 299. — Procédé de préparation de l'acide phénylglycineorthocarbonique, par Daniel Vorlander et Rudolf de Schilling, p. 299. — Procédé de fabrication de dérivés mercuriques solubles et n'attaquant pas les métaux, par Max Emmel, p. 299. — Procédé d'élimination de corps étrangers qui souillent les liquides immunisants, par Rothlau serum Gesellschaft, p. 299. — Procédé de préparation d'un produit pour le traitement du cuir chevelu, par Gustav Watzek, p. 299. — Procédé de fabrication de composés de tannin, d'aldéhyde formique et d'albumine, par Chemische fabrik auf Actien (vorm. Schering), p 299. — Procédé de fabrication d'un désinfectant dermique à consistance savonneuse, par Hans Mennicke, p. 299. — Procédé de fabrication d'amides d'acides sulfonés et de saccharine, par Basler chemische fabrik, p. 299. — Procédé de fabrication de 1-phényle-2-3-diméthyle-5-thiopyrazolone, par A. Michaelis, p. 300. — Procédé de préparation de bases aromatiques, par Ernst Erdmann, p. 300. — Procédé de fabrication de savons contenant de l'albumine, par Compagnie Ray, p. 300. — Procédé de préparation d'un produit contenant du fer au moyen de rates de bœuf, par Max Claass, p. 300.

Photographie. — Gravure. — Reproduction. Procédé pour rendre transparent le papier fort pour feuille de gélatine pouvant être enlevée, par Hans Spörl, p. 300. — Procédé pour enlever le papier après tirage de gravures, etc., sur bois, par Christof Zippelius, p. 300. — Procédé de fabrication de pellicules photographiques pouvant être enlevées, par J. C. Thornton, p. 300. Procédé de fixage de l'émulsion de

gélatine sur plaques, papier, etc , par J E. Thornton, p. 300. — Procédé de production de papiers photographiques munis au dos d'une couche imperméable, par Thornton et Rothwell, p. 300. — Plaques, pellicules, papiers, etc., photographiques, par J. C. Thornton et C. F. S. Rothwell, p. 300. — Enduit protecteur non actinique, par Paul Plagwitz, p. 300. — Enduit protecteur non actinique, par Paul Plagwitz, p. 300.

Brevets pris à Paris.

Métaux autres que le fer, p. 301. — Procédé d'extraction du nickel des hydrosilicates de Nouvelle-Calédonie ou autres localités à l'état de sels électrolysables, par Etard, p. 301. — Procédé perfectionné pour rendre les minerais friables, par Karl Milles. Orbe Reduction syndicate Limited, p. 301. — Perfectionnement dans le traitement des minerais complexes et réfractaires, par la Société The sulphides reduction (New Process) Limited, p. 301. — Procédé d'enrichissement des minerais ferroaluminium en vue de l'extraction de l'alumine pure et de ses dérivés ou de la fabrication directe de l'aluminium métallique et certaines qualités, par Péniakoff, p. 301. — Procédé de fabrication du nickel par électrolyse, par Kugel, p. 301. — Perfectionnement dans le traitement des minerais mixtes, par de Bechi et la Société the general métal réduction, C. L., p. 301. — Procédé pour déposer l'étain pur par voie électrolytique, par Quintaine, p. 301. — Procédé de fusion du cuivre et d'autres métaux, par Marrier et Lagatinerie, p. 301. — Procédé de fabrication d'un nouvel alliage de métaux, par Weidner, p. 301. — Procédé de déchloruration des chlorures alcalins, par Jolicard, p. 302. — Procédé d'extraction du zinc par analyse, par le Dr Georg. Eschellmann, p. 302. — Four à chlorures, par Delplace, p. 302. — Nouvel alliage de cuivre et de zinc, par Rookenstein, p. 302. — Procédé pour obtenir de l'étain par des matières stannifères, par Bergsoe, p. 302. — Procédé de production d'un alliage de fer et de titane, par Rossi, Naughton et Edmonds, p. 302. — Procédé pour l'argenture d'objets métalliques, par Rosalowsky, p. 303. — Nouveau procédé de soudure à feu découvert, par Erste Œsterreiche Harlöte Unternehmung, p. 303. — Procédé de soudure de l'aluminium sur la fonte, le fer et l'acier, par Société internationale des usines et fonderies d'aluminium, b. 303. — Alliage pour coussinet antifriction, par Hendrick et Clamer, p. 303. — Procédé pour souder les objets en aluminium, par Lange, p. 303. — Perfectionnements apportés à la préparation des alliages des métaux alcalins, par Jaubert, p. 303. — Perfectionnements dans le traitement des minerais sulfurés complexes, par Kirk Patrich Picard, p. 303. Procédé chimique d'extraction de l'étain des déchets de fer blanc et autres déchets qui en renferment, par Wertz Preto, p 303. — Procédé électrométallurgique par le traitement des cuivres gris, par Simon, p. 303.

Poudres et matières explosives, p. 304. — Explosif ininflammable au chlorate de potasse mélangé de résines naturelles ou bien oxydées ou nitrées, par Turpin, p. 304. — Explosif résultat de la combinaison ou du mélange de l'acide picrique et des picrates avec l'acide borique et les borates. par Billet. p. 304. — Perfectionnements aux explosifs, par Luck, p. 304. — Nouvelles matières explosives, par Dr Hugo, Alvisi, p. 304. — Procédé pour la production d'une nitro-cellulose spécialement propre à la fabrication des explosifs, par Société dite Vereinigte Köln Rottweiller Pulver Fabriken, p. 304. — Procédé de fabrication d'un explosif de sûreté semblable à la dynamite, par Kandler, p. 304.

DÉCEMBRE 1901. — 720e Livraison

L'industrie électro-chimique, par M. Joseph Wilson Swan, p. 737.

Action comparée des affaiblisseurs et influence de la composition du développateur sur les résultats obtenus dans l'affaiblissement des phototypes, par MM. Lumière et Seyewetz, p. 752.

Revue des matières colorantes nouvelles au point de vue de leurs applications à la teinture, par M. Frédéric Reverdin, p. 754.

Action du peroxyde d'hydrogène sur l'oxyde d'argent, par MM. Ad. Baeyer et V. Villiger, p. 758.

Action du peroxyde d'hydrogène sur l'oxyde d'argent, par MM. Ad. Baeyer et V. Villiger, p. 761.

Réaction du prussiate rouge et des chlorates solubles sur les sels de chrôme, par M. G. Saget, p. 764.

Alcool. — Fermentation

Suite des expériences sur le maltage, par M. Evans, p 765.

Les résultats des essais des moteurs à alcool en Allemagne, par M. Leplae, p. 769.

Action chimique du Bacillus Coli communis et des organismes analogues sur les hydrates de carbone, par M. Arth. Harden, p. 771.

Académie des Sciences

Séance du 14 octobre, p. 778. — *Séance du 21 octobre*, p. 780.

Société industrielle de Mulhouse

Procès-verbaux des séances du Comité de chimie. *Séance du 9 octobre* 1901, p. 783.

Revue des brevets

Brevets pris à Paris

Poudres et matières explosives, p. 305. — Perfectionnements apportés aux explosifs, par Société dite Alba Chemical Company, p. 305. — Nouveau genre de poudre sans fumée, par Bernardon, p. 305. — Perfectionnements à la fabrication des matières fulminantes, par Ziegler, p. 305. — Perfectionnements apportés aux explosifs, par Führer, p. 305. — Nouveaux explosifs, par Macar, ingénieur, p. 305. — Nouveau procédé de préparation de matières explosives, par Bonnet, p. 305.

Verrerie. — Céramique, p. 305. — Procédé pour la fabrication de glaces ou miroirs étamés avec ornementation coloriée, par Wagner et Lorenz, p. 305. — Perfectionnements apportés à la fabrication de produits céramiques, par Levinski, p. 306. — Procédé de production d'un dépôt de cuivre miroitant sur le verre, par Raison Commerciale Chemische Morchensterne (Dr Weiskopf et Co), p. 306. — Procédé pour la fabrication de verres non transparents coloriés, par Knöspel, p. 306. — Nouvel émail « Appiani » sans étain pour céramique, par Appiani, p. 306 — Procédé pour la production de grés artificiel, par Société Wachtel, p 306.

Photographie, p. 306. — Procédé pour l'obtention d'émulsions photographiques donnant des couches mates, p. 306 — Procédé pour mettre à l'état pâteux les révélateurs photographiques, par Guilleminot et Bœspflig et Cie, p. 306. — Préparation de papiers photographiques ou pellicules sensibles à la lumière, par Schœn, p. 306. — Perfectionnements aux pellicules photo-transparents et au moyen de les fabriquer, par Thornton et Rotwell, p. 306.

Table générale des Matières par ordre Alphabétique

CONTENUES

DANS L'ANNÉE 1901 DU MONITEUR SCIENTIFIQUE (*)

Académie des Sciences.

Séance du	5 novembre	1900,	I	page	56
»	12 novembre	»	I	»	57
»	19 novembre	»	I	»	58
»	26 novembre	»	I	»	58
»	3 décembre	»	I	»	62
»	10 décembre	»	II	»	131
»	17 décembre	»	II	»	132
»	24 décembre	»	II	»	133
»	31 décembre	»	II	»	137
»	7 janvier	1901,	II	»	139
»	14 janvier	»	III	»	218
»	21 janvier	»	III	»	219
»	28 janvier	»	III	»	222
»	4 février	»	IV	»	279
»	11 février	»	IV	»	280
»	18 février	»	IV	»	282
»	25 février	»	IV	»	283
»	4 mars	»	IV	»	285
»	11 mars	»	V	»	343
»	18 mars	»	V	»	345
»	25 mars	»	V	»	348
»	1er avril	»	V	»	350
»	9 avril	»	VI	»	407
»	15 avril	»	VI	»	408
»	22 avril	»	VI	»	409
»	29 avril	»	VI	»	413
»	6 mai	»	VI	»	415
»	13 mai	»	VII	»	417
»	20 mai	»	VII	»	472
»	28 mai	»	VII	»	473
»	3 juin	»	VII	»	475
»	10 juin	»	VII	»	477
»	17 juin	»	VIII	»	539
»	24 juin	»	VIII	»	541
»	1er juillet	»	VIII	»	543
»	8 juillet	»	IX	»	615
»	15 juillet	»	IX	»	616
»	22 juillet	»	IX	»	617
»	29 juillet	»	IX	»	619
»	5 août	»	IX	»	620
»	12 août	»	X	»	670
»	19 août	»	X	»	670
»	26 août	»	X	»	671
»	2 septembre	»	X	»	672
»	9 septembre	»	XI	»	732
»	16 septembre	»	XI	»	732
»	23 septembre	»	XI	»	733
»	30 septembre	»	XI	»	733
»	7 octobre	»	XI	»	734
»	14 octobre	»	XII	»	778
»	21 octobre	»	XII	»	780

Académie des sciences. — Distribution des prix, II, p. 132. — Etat de l'Académie des sciences au 1er janvier 1901, II, p. 139.

Acétals. — Acétals d'alcools plurivalents ; par M. Delépine, I, p. 856.

Acétone. — Action de l'acide hypophosphoreux sur l'acétone ; par M. C. Marie, IX, p. 618.

Acétylène. — Analyse du gaz acétylène brut et sa purification pour l'éclairage ; par Dr A. Rossel et Dr A. Landriset, IX, p. 569.

Acétyl-propylène. — Sur la synthèse totale de l'acétyl-propylène et des carbures terpiléniques ; par M. Berthelot, V, p. 343.

Acides acétyléniques. — Sur deux nouveaux acides acétyléniques. Synthèse des acides caprylique et pélargonique ; par MM. Ch. Moureu et Delange, VI, p. 412.

Acide carbonique. — La fabrication de l'acide carbonique ; par E. Schamotella, VIII, p. 498.

Acide diméthylamidobenzoylbenzoïque. — Sur de nouveaux dérivés de l'acide diméthylamidobenzoylbenzoïque ; par MM. Haller et Guyot, V, p. 348.

Acide diméthylpyruvique. — Sur l'acide diméthylpyruvique ; par M. Wahl, VI, p 416.

Acides gras saturés. — Action de la poudre de zinc sur les acides gras saturés ; par M. A. Hebert, V, p. 344.

Acide humique. — Sur le rôle de l'acide humique dans la nature ; par M. H. Borntraeger, VII, p. 470.

Acide azotique. — Les appareils à acide nitrique de Guttmann. Rohrmann et du Dr G. Valentiner ; par M. O. Guttmann, IV, p. 238. — Nouveautés dans la fabrication de l'acide azotique ; par R. Hasenclever, VIII, p. 504. — Analyse de l'acide nitrique et de l'acide mixte ; par M. A. P. van Gelder, IX, p. 596.

Acide oléique. — Séparation de l'acide oléique des autres acides gras ; par M. Lewkowitsch, II, p. 130.

Acide paraoxyhydratropique. — Sur l'acide paraoxyhydratropique ; par M. Bougault, VI, p. 411.

Acide phosphorique. — Sur l'acide phosphorique des sols ; par M. Schlœsing fils, VII, p. 472. — Nouvelles recherches sur la neutralisation de l'acide phosphorique ; par M. Berthelot, VII, p. 475. — Sur la solubilité de l'acide phosphorique du phosphate d'os dans l'acide citrique ; par M. Th. Methner, X, p. 659. — Modification de Kilgore à la méthode volumétrique de dosage de l'acide phosphorique ; par M. C. B. Williams, X, p. 660. — Efficacité de l'acide phosphorique de la poudre d'os ; par MM. Kellner et Bottcher, X, p. 665. — Action de l'acide phosphorique sous ses différents états ; par MM. Dafert et Reitmair, X, p. 665.

Acide salicylique. — Recherche et dosage de faibles quantités d'acide salicylique dans les vins et dans les différentes substances alimentaires au moyen de la méthode de MM. Pellet et de Grobert ; par H. Pellet,

(*) Les chiffres en caractères romains indiquent les livraisons de l'année 1901. — I. Janvier, liv. 709. — II. Février, liv. 710. — III. Mars, liv. 711. — IV. Avril, liv. 712. — V. Mai, liv. 713. — VI. Juin, liv. 714. — VII. Juillet. liv. 715. — VIII. Août, liv. 716. — IX. Septembre, liv. 717. — X. Octobre, liv. 718. — XI. Novembre, liv. 719 — XII. Décembre, liv. 720.

VIII, p. 492. — Nouvelle méthode pour la recherche et le dosage de l'acide salicylique ; par M. Pellet, VIII, p. 494.

Acide sulfurique. — Remarque sur une conférence de M. Pierron ; par M. H. Niedenfuhr, III, p. 170. — Blanchiment de l'acide sulfurique commercial ; par M. G. A. Le Roy, VI, p. 406. — Sur l'historique du procédé de contact pour la fabrication de l'acide sulfurique ; par A. Bauer, VIII, p. 506. — Garniture des tours de Gay-Lussac ; par MM. P. Spence et fils, VIII, p. 507. — Méthode pour la préparation de l'acide sulfurique normal, semi-normal, déci-normal, etc..., à concentration déterminée ; par M. Richard K. Meade, X, p. 642.

Acidimétrie. — Etude sur la neutralisation. Sur le titrage à l'aide des colorants des acides et des alcalis à fonction complexe ; par M. Berthelot, VII, p. 477.

Acidité dans les plantes. — Remarques sur la formation des acides dans les végétaux ; par MM. Berthelot et André, XI, p. 733. — Répartition de l'acidité dans la tige, la feuille et la fleur ; par M. A. Astruc, XI, p. 733.

Acier. — Marche de l'opération Talbot (Martin continu), III, p. 202. — Dosage du molybdène dans l'acier ; par MM. F. Ibotson et H. Brearley, V, p. 328. — Dosage du phosphore dans l'acier et dans le fer ; par MM. Ibotson et Brearley, X, p. 646. — Dosage rapide du carbone dans l'acier ; par M. Jobard. C. T. Davies, X, p. 647. — Evaluation de la résistance à la traction de l'acier, déduite de la résistance au cisaillement ; par M. Ch. Frémont, X, p. 672.

Albumine. — Dosage de l'albumine, X, p. 654. — La formation d'un dérivé isatinique de l'albumine ; par M. J. Gnezda, XI, p. 734.

Alcaloïdes. — Produits pharmaceutiques. — VIII, p. 519.

Alcaloïdes. — Une nouvelle méthode pour la détermination de la teneur en alcaloïdes des écorces de quina ; par B. A. van Ketel, VIII, p. 525. — Action des alcaloïdes végétaux sur quelques réactifs indicateurs ; par M. Astruc, IX, p. 615.

Alcool. — La production du travail musculaire utilise-t-elle comme potentiel énergétique, l'alcool substitué à une partie de la ration alimentaire ; par M. Chauveau, III, p. 218. — Influence sur la substitution de l'alcool au sucre alimentaire, en quantité isodyname, sur la valeur du travail musculaire accompli par le sujet, sur son entretien et sa dépense ; par M. Chauveau, III, p. 219. — Les résultats des essais des moteurs à alcool en Allemagne, par M. Leplae, XII, p. 769.

Alcool butylique. — Action de l'alcool éthylique sur l'éthylate de baryum ; synthèse de l'alcool butylique normal ; par M. Marcel Guerbet, IX, p. 620.

Alcools primaires. — Oxydation des alcools primaires par l'action de contact ; par M. Trillat, VII, p. 473.

Aldéhydes acétyléniques. — Sur une méthode de synthèse d'aldéhydes acétyléniques ; par MM. Moureu et Delangle, IX, p. 616.

Aldéhyde malonique. — Sur la dialdéhyde malonique bromée ; par M. R. Lespieau, XI, p. 734.

Allotropie des métaux. — Sur les relations électrochimiques des états allotropiques des métaux et de l'argent en particulier, par M. Berthelot, V, p. 348.

Aluminium. — Une nouvelle méthode de dosage de l'aluminium ; par MM. E. T. Allen et V. H. Gottschalk, V, p. 326. — Emploi de l'aluminium comme conducteur électrique ; par M. J. B. C. Kershaw, V, p. 339. — L'action des hydrates caustiques sur l'aluminium ; par MM. E. T. Allen et H. F. Rogers, V, p. 342. — Sur les alliages d'aluminium et de magnésium ; par M. Boudouard, VIII, p. 476. — Sur les alliages d'aluminium. Combinaisons de l'aluminium et du molybdène ; par M. Léon Guillet, VII, p. 476. — Etude des alliages d'aluminium et du molybdène ; par M. Guillet, IX, p. 620.

Amidon. — Sucre. — II, p. 112, VII, p. 457.

Amidon. — Sur la constitution de l'amidon ; par M. Syniewski, II, p 112. — Dosage de l'amidon dans les pommes de terre ; par MM. G. Baumert et H. Bod, X, p. 654.

Amines. — Action des bases et des acides sur les sels d'amines ; par M. Albert Colson, VIII, p. 542. — Action de l'ammoniaque gazeuse sur les chlorhydrates des amines grasses ; par M. Félix Bidet, IX, p. 619.

Anaérobies. — Sur un nouveau milieu pour les anaérobies . par M. E. Martelly, VII, p. 437.

Anéthol. — Sur un isomère de l'anéthol et sur la constitution de ce dernier ; par MM. Béhal et Tiffeneau, IV, p. 286. — Passage de l'anéthol à l'acide anisique par cinq oxydations successives ; par M. J. Bougault, V, p. 349.

Aniline. — Nouveau mode de préparation de l'aniline et des alcalis organiques ; par MM. Sabatier et Sanderens, IX, p. 620.

Antimoine. — Sur la localisation et la dissémination de l'antimoine dans l'organisme ; par M. Pouchet, XI, p. 734.

Arabite. — Dérivés nitrés de l'arabite et de la rhamnite, par MM. Léo Vignon et Gérin, XII. p. 782.

Argent. — Une nouvelle méthode volumétrique de dosage de l'argent ; par M. L. W. Andrews, V, p. 325. — Observations sur la réduction du chlorure d'argent par l'hydrogène ; par M. Berthelot, VII, p. 474. — Sur la réduction du chlorure d'argent par l'hydrogène et réaction inverse ; par M. Jouniaux, VII, p. 474.

Argile. — Sur les modifications des propriétés physiques de l'argile durant sa dessiccation ; par W. Jackson et E. M. Rich, VIII, p. 513. — Analyse rationnelle de l'argile ; par W. Jackson et E. M. Rich, VIII, p. 517.

Arsenic. — Nouvelle méthode de dosage de l'arsenic ; par M. Ducru, I, p. 60.

B

Bactéries. — Sur une maladie bactérienne de la pomme de terre ; par M. G. Delacroix, X, p. 672. — Action chimique du Bacillus Coli communis et des organismes analogues sur les hydrates de carbone, par M. A. Harden, XII, p. 771.

Baryum. — Sur l'hydrure de baryum ; par M. Guntz, VI, p. 410.

Bières. — Recherche de l'arsenic dans la bière ; par M. V. Kirkby, X, p. 652. — Recherche de l'arsenic dans la bière, par M. C. Estcourt, X, p. 652. — Recherche de l'arsenic dans la bière ; par M. H. Allen, X, p. 653. — Recherche de l'arsenic, du sucre, etc., dans la bière ; par MM. B. J. Paul et A. J. Cowley, X, p. 653.

Bismuth. — Dosage volumétrique du bismuth : par M. G. Frerichs, X, p 650.

Blanchiment. — Note sur le blanchiment ; par M. Saget, II, p. 80. — Appareils Haas et Œttel pour

la préparation électrolytique des liquides de blanchiment; par M. F. Œttel, VI, p. 376. — Sur les appareils pour la préparation électrolytique des liquides de blanchiment; par M. V. Egelhardt, VI, p. 379. — Sur les appareils électrolytiques pour la fabrication des liquides de blanchiment; par M. F. Œttel, VI, p. 384.

Bois. — Sur le développement de l'industrie du bois, VII, p. 456.

Borates. — Sur les borates de magnésium et de métaux alcalino-terreux; par M. Ouvrard, IV, p. 279.

Bourgeons. — Sur les transformations chimiques qui se passent pendant l'évolution du bourgeon; par M. André, II, p. 136.

C

Cadmium. — Sur le séléniure de cadmium; par M. Fonzes-Diacon, I, p. 61.

Camphre. — Sur de nouveaux dérivés du benzylcamphre et du benzylidènecamphre; par MM. Haller et Minguin, IX, p. 615

Caoutchouc — Le caoutchoux, la gutta-percha et la balata à l'Exposition universelle de 1900; par M. Gerber, IV, p. 225.

Carbure de calcium. — Les carbures de calcium et de silicium employés à la réduction d'oxydes métalliques, de sels et de minerais; par M. B. Neuman, X, p 636. — Sur la réduction au moyen de carbure de calcium; par M. F. v. Kugelgen, X, p. 638.

Carbures métalliques — Sur la génération des hydrocarbures par les carbures métalliques; par M. Berthelot, IV, p. 280.

Cellulose. — VII, p. 451.

Cellulose. — Sur les solutions sulfitiques résiduelles dans la préparation de la cellulose; par M. H. Seidel, VII, p. 451; VII, 455.

Céramique. — VIII, p. 513.

Céramique. — Fabrication de plaques céramiques avec réseaux en fil métallique; V, p. 305. — Le tube broyeur Dana; V, p. 305 — Recherches sur les porcelaines chinoises; V, p. 306.

Charbon de bois. — Sur les produits secondaires formés dans l'action de l'acide sulfurique sur le charbon de bois; par M. Verneuil, VII, p. 477.

Chaux. — Détermination de la chaux par la méthode au citrate; par MM. Passon, X, p. 650.

Chimie agricole. — IV, p. 262, X, p. 655.

Chimie analytique appliquée. — V, p. 321, X, p 642.

Chlorophylle. — L'assimilation chlorophyllienne réalisée en dehors de l'organisme vivant; par M. Jean Friedel, VI, p. 416.

Chlorophylline.. — Sur la chlorophylline bleue; par M. Tsvett, I, p. 58. — Sur la pluralité des chlorophyllines; par M. Tsvett, III, p. 221.

Chromite. — Sur l'analyse de la chromite par la méthode au borax; par M. R. W. Emerson Mac Ivor, V, p. 330.

Ciments. — XI, p. 718.

Ciments. — Action de l'eau de mer sur les mortiers à pouzzolane; par M. O. Rebuffat, XI, p. 718. — Sur la constitution des ciments hydrauliques; par M. O. Rebuffat, XI, p. 720. — Les pouzzolanes artificielles; par M. O. Rebuffat, XI, p. 722.

Cinchonine. — Sur la cinchonine; par MM. Jungfleisch et Léger, V, p. 350.

Cire, — Analyse de la cire d'abeilles; par M. Werder, II, p. 127. — Sur l'analyse de la cire; pa M. Dieterich, II, p. 130.

Citral. — Sur les deux formes stéréochimiques du citral; par M. F. Tiemann, III, p. 183.

Citronellal. — Sur l'acétal de citronellal; par M. C. Harries, III, p. 183.

Cobalt. — Séparation et dosage de petites quantités de cobalt en présence de nickel; par M. Th. Moore, V, p. 322. — Dosage du cobalt dans les minerais néo-calédoniens; par M. Th. Moore, V, p. 324.

Cœsium. — Sur quelques composés du cœsium; par M. C. Chabrié, V, p. 345.

Colophane. — Les récentes études chimiques sur la colophane; par M. W. Fahrion, XI, p. 716.

Combinaisons chimiques. — Sur les origines de la combinaison chimique. Union de l'argent avec l'oxygène; par MM. Berthelot, II, p. 133. — Oxyde de carbone et argent; par MM. Berthelot, II, p. 134. — Hydrogène et argent, par MM. Berthelot, II, p. 134. — Sur les origines de la combinaison chimique. Etats allotropiques de l'argent; par M. Berthelot, IV, p 279. — Etude sur les combinaisons de l'argent et du mercure; par M. Berthelot, IV, p. 279. — Nouvelles recherches relatives à l'action de l'eau oxygénée sur l'oxyde d'argent; par M. Berthelot, VI, p. 408, XII, p. 778. — Action du peroxyde d'hydrogène sur l'oxyde d'argent; par MM. Ad. Baeyer et V. Villiger, XII, p. 758 et 761.

Compressibilité des liquides — La compressibilité du liquide et la loi d'Avogadro; par M. Tumlirz, IV, p. 268.

Composés organo-métalliques. — Action des chlorures d'acides et des anhydrides d'acides sur les composés organo-métalliques du magnésium; par MM. Tissier et Guignard, V, p. 345. — Sur les composés organo-magnésiens aromatiques; par MM. Tissier et Grignard, VII, p. 471.

Corps gras. — Cires. — II, p. 121.

Correspondance. — Correspondance, I, p. 64; II, p. 143.

Couleurs. — Composition et analyse de la pourpre de Londres; par M. J K. Hywood, X, p. 651.

Crésols. — Dosage du métacrésol dans un mélange de crésols; par M. H. Ditz, IX. p. 595

Cuir. — Contribution à l'étude de la fabrication du cuir; par MM. Ch. et E. Bruel, I, p. 29. — Sur la teinture du cuir; par M. H. Procter, I, p. 34.

Cuivre. — Sur les séléniures de cuivre; par M. Fonzes-Diacon, II, p. 135. — Une nouvelle méthode de dosage de cuivre; par M. S. W. Parr, V, p 326. — Méthode volumétrique pour le dosage du cuivre; par M. S. W. Parr, V, 331. — Détermination de l'oxygène dans le cuivre; par M. L. Archbutt, V, p. 332. — Effets de petites quantités d'arsenic sur les propriétés du cuivre; par M. A. Zewis, X, p. 639. — Fusion pyriteuse des minerais de cuivre; par C. C. Longridge, X, p. 641. — Dosage volumétrique du cuivre à l'état d'oxalate; par M. C. A. Petrus, X, p. 650.

D

Dérivés organo métalliques. — Nouvelles réactions des dérivés organo-métalliques; par M. Blaise, II, p. 140. — Sur de nouveaux composés organo-métalliques du mercure; par MM. A. et L. Lumière et Chevrotier, III. p. 221. — Nouvelles réactions des dérivés organo-métalliques; par M. Blaise, VI, p. 411.

E

Diamant. — A propos d'une note de M. Moissan sur la reproduction artificielle du diamant; par M. Georges Friedel, IV, p. 236.

Diastase. — Sur le mécanisme des actions diastasiques; par M. Hanriot, III, p. 223.

Diffusion. — Diffusion dans la gélatine; par M. Leduc, VIII, p. 540.

Eaux. — Sur la purification de l'eau et sur l'élimination de la chaux et de la magnésie; par M. Ch. Schierholz, IV, p. 253. — Dosage de l'azote nitrique dans les eaux au moyen du chlorure stanneux; par M. Henriet, VI, p. 410. — Sur les origines de la source de la Loue; par M. A. Berthelot, X, p. 671.

Eau oxygénée. — Observations à propos de l'eau oxygénée commerciale; par M. G. Arth, VIII, p. 435. — Sur la prétendue fabrication de l'eau oxygénée commerciale par l'acide oxalique; par M. A. Nicolle, IX, p. 576. — Sur la recherche et le dosage de l'acide oxalique dans l'eau oxygénée; par M. A. Roche, XI, p. 694.

Eaux sulfureuses. — Dosage des sulfures, sulfhydrates, polysulfures, hyposulfites pouvant coexister en solution, notamment dans les eaux sulfureuses; par M. A. Gautier, IV, p. 285.

Eaux thermales. — Origines des eaux thermales sulfureuses, sulfosilicates et oxysulfures dérivés des silicates naturels; par M. A. Gautier, V, p. 348.

Eclairage. — IV, p. 253, VII, p. 440.

Effluve. — Sur les conditions de mise en activité chimique de l'électricité silencieuse; par M. M. Berthelot, I, p. 57.

Electrochimie. — VI, p. 376.

L'industrie électro-chimique; par M. Wilson Swan, XII, p. 737.

Electrolyse. — Sur la concentration aux électrodes dans une solution, avec rapport spécial à la libération d'hydrogène par l'électrolyse, d'un mélange de sulfate de cuivre et d'acide sulfurique; par M. Sand, II, p. 131. — Sur l'influence du chromate de potassium sur les phénomènes de polarisation de la cathode; par M. E. Müller, VI, p. 386. — Sur la couleur des ions; par M. G. Vaillant, X, p. 670.

Engrais. — Sur l'état de division de l'azote dans les engrais chimiques; par M. J. Ostersetzer, X, p. 662. Utilisation des scories des hauts fourneaux comme engrais; par M. A. D. Elbers, X. p. 662. — Influence de la répartition des engrais sur leur action; par MM. Pomorski, X, p. 663. — Sur la valeur comme engrais des scories Thomas; par M. V. Schenke, X, p. 664. — Sur la valeur comme engrais des scories Thomas; par M. Dafert; X, p. 664. — Sur la valeur comme engrais des scories Thomas; par MM. Dafert et Reitmair, X, p. 664.

Equilibres chimiques. — Influence de la pression sur les phénomènes d'équilibre chimique; par M. Boudouard, II, p. 134. — Recherches sur les équilibres chimiques. Formation des phosphates insolubles par double décomposition. Phosphate de soude bibasique et azotate d'argent; par M. Berthelot, VIII, p. 539. — Réactions de deux bases mises simultanément en présence de l'acide phosphorique; par M. Berthelot, VIII, p. 541. — Acide phosphorique et chlorure alcalino-terreux; par M Berthelot, VIII, p. 543.

Erythrites. — Sur les érythrites actives; par MM. Maquenne et Bertrand, VII, p. 478. — Sur l'érythrite racémique; par MM. Maquenne et Gab. Bertrand, VIII, p. 542. — Dérivé nitré de la pentaérythrite; par MM. Léo Vignon et Gérin, XII, p. 780.

Essences. — Parfums. — III, p. 171, IX, p. 588.

Essences. — Sur l'essence de sabine; par M. E. Fromm, III, p. 171. — Méthodes générales d'analyse des essences d'Hespéridées; par MM. A. Soldaini et E. Berté, III, p. 189. — Sur les parties constitutives aldéhydiques de l'essence de verveine et sur la verbenone; par MM. Kerschbaum, III, p. 187. — Sur l'essence de jasmin; par M. A. Hesse, III, p. 191. — Sur la présence d'un alcool aromatique dans l'essence de rose allemande; par MM. R. Soden et W. Rojahn, III, p. 193. — Sur l'essence douce d'écorce d'orange; par M. K. Stephan, IX, p. 577. — Sur l'essence de rose allemande; par MM. H. Walbaum et K. Stephan, IX, p. 581. — Sur la présence d'alcool phényléthylique dans les roses; par M. H. Walbaum, IX, p 584. — Dosage de l'éther méthylique de l'acide anthranilique dans les huiles essentielles; par MM. A. Hesse et M O. Zeitschel, IX, p. 586.

Ethérification. — Recherche sur le mécanisme de l'éthérification chez les plantes; par MM. E. Charabot et A. Hebert, X, p. 671.

Ethers acétylacétiques. — Nitration des éthers acétylacétiques et de leurs dérivés acidylés; par MM. Bouveault et Bongert, VIII, p. 542. — Etude du produit de nitration de l'éther acétylacétique; par MM. Bouveault et Bougert, IX, p. 616. — Nouveaux dédoublements du C-butyrylacétylacétate de méthyle; par M. Bongert, IX, p. 617.

Ethers acryliques. — Action des réactifs réducteurs sur les deux éthers nitrodiméthylacryliques isomères; par MM. Bouveault et Wahl, II, p. 135.

Ether benzoylacétique — Sur de nouvelles synthèses effectuées au moyen des molécules renfermant le groupe méthylène associé à un ou deux radicaux négatifs. Action de l'épichlorhydrine et de l'épibromhydrine sur les éthers benzoylacétiques sodés; par M. A. Haller, VIII, p. 539.

Ethers éthyliques. — Constitution des dérivés nitrés du diméthylacrylate d'éthyle; nitroacétate d'éthyle; par MM. Bouveault et Wahl, I, p. 56.

Ethers nitriques. — Sur les propriétés réductrices de certains éthers nitriques; par MM. Léo Vignon et F. Gérin, XI, p. 735.

Ethers-oxydes. — Action des chlorures d'acides sur les éthers-oxydes en présence du zinc; par M. Freundler, VII, p 473.

Ethers sulfocyaniques. — Nouvelles recherches sur l'isomérie des éthers sulfocyaniques; par M. M. Berthelot, p. 218.

Explosifs. — IX, p. 588.

Explosifs. — Différences entre les poudres et les explosifs; par M. W. J. Williams, IX, p. 588. — Sur l'essai dit « essai de la chaleur » appliqué aux explosifs; par M. W. Tullen, IX, p. 592.

Extraits pharmaceutiques. — Titrage et essai physiologique des extraits pharmaceutiques; par M. G. Ponthieu, VIII, p. 519.

Europium. — Sur un nouvel élément l'europium; par M. Demarçay, VIII, p. 540.

F

Fonte. — Sur le recuit de la fonte blanche; par M. Ch. James, II, p. 205. — Analyse du ferro silicium et du silico-spiegel; par MM. Ibbotson et Brearley, X, p. 644.

G

Gallo-tannin. — Sur la constitution du gallo-tannin; par M. Pottevin, V, p. 347. — Contribution à l'analyse de l'acide gallotannique; par M. A. Heinemann, VI, p. 391.

Gaz. — Sur la détermination de l'acide sulfhydrique dans le gaz d'éclairage; par M. A. Muller, IV, p. 259.

Gaz de haut-fourneau. — Sur l'utilisation des gaz de haut-fourneau à la production de force motrice; par le Prof. J. W. Richards, III, p. 195.

Gaz mixte. — La question du gaz mixte; par M. H. Bunte, IV, p. 253.

Géranium. — Sur l'évolution des composés terpéniques dans le géranium; par M. Charabot, I, p. 57.

Germination. — Influence de la chaux sur la germination; par M. R. Windisch, X, p. 663.

Glucose. — Sur la constitution du glucose; par M. J. Simon, IV, p. 285. — Sur une nouvelle base dérivée du glucose; par MM. Maquenne et Roux, VI, p. 411.

Gluten. — Sur certaines causes de variation de la richesse en gluten des blés; par MM. Léo Vignon et F. Couturier, V, p. 349.

Glycérine. — Dialyse des lessives de savonnerie (glycérines brutes); par M. Auzenat, III, p. 167.

Glycolyse. — Sur la glycolyse des différents sucres; par M. Fortier, II, p. 135.

Goudrons. — Sur l'essai du goudron pour briquettes; par M. Klimont, III, p. 217.

Graisse d'os. — Préparation et analyse de la graisse d'os; par M. Mennicke, II, p. 121.

Grande industrie chimique. — VIII, p. 498.

H

Huile d'arachides. — Séparation des acides supérieurs de l'huile d'arachides: par M. G. Perrin, V, p. 320.

Huiles. — Sur la détermination de l'indice d'iode absolu (interne) des substances grasses; par MM. Tortelli et Ruggeri, II, p. 105. — Détermination de l'indice d'iode; par M. Wijs, II, p. 130. — Sur le chauffage des huiles végétales et les réactions aptes à les faire reconnaître dans leurs mélanges avec d'autres huiles; par MM. Tortelli et R. Ruggeri, VI, p. 365.

Humus. — Recherches sur le dosage et la composition de l'humus et sur sa nitrification; par M. T. Rimbach, IV, p. 262.

Hydrate de chloral. — Sur le poids moléculaire de l'hydrate de chloral à la température d'ébullition; par M. de Forcrand, XI, p. 732.

Hypochlorites. — Détermination du titre en alcali des liquides contenant des hypochlorites, des chlorates et des chromates; par H. von Huber, VIII, p. 504.

I

Image photographique. — Les affaiblisseurs des images argentiques; par MM. Lumière frères, et Seyewetz, III, p. 169. — Action comparée des affaiblisseurs et influence de la composition du développateur sur les résultats obtenus dans l'affaiblissement des phototypes; par MM. Lumière et Seyewetz, XII, p. 752.

Incandescence par le gaz. — Sur la théorie des manchons à incandescence par le gaz; par M. E. Baur, IV, p. 257.

Indigo. — Historique de la synthèse de l'indigo; par M. Ad. Baeyer, III, p. 145. — Bibliographie relative à la synthèse de l'indigo, III, p. 155. — Historique de la fabrication de l'indigo artificiel; par M. H. Brunck, III, p. 159. — Lettre de la Badische anilin und Soda fabrik à propos d'observations faites à la conférence du Dr Brunck sur l'histoire de la fabrication de l'indigo artificiel, IV, p. 288. — L'indigo naturel et l'indigo artificiel, VI, p. 400.

Industrie chimique. — Etat actuel de l'industrie des produits inorganiques en France; par M. Guillet, II, p. 81.

L

Lait. — Calcul du mouillage et de l'écrémage dans les analyses de lait; par MM. Louise et Riquier; VI, p. 412. — Méthode rapide pour chercher l'orangé d'aniline dans le lait; par M. H. C. Lythgoe, X, p. 653.

Lait condensé. — Dosage de la graisse dans le lait cendensé sucré; par M. Joseph F. Geisler, V, p. 335. — Dosage de la graisse dans le lait condensé; par M. A. E. Leach, V, p. 338. — Dosage de la graisse dans le lait condensé par la méthode de Babcock; par M. E. H. Farrington, V, p. 338.

Lécithines. — Influence des lécithines de l'œuf sur les échanges nutritifs; par MM. A. Desgrez et Zaky, VIII, p. 541. — La lécithine dans la tuberculose, par MM. Claude et Zaky, XI, p. 733.

Limonène. — Sur un nouvel alcool dérivé du limonène; par M. Genvresse, IV, p. 282.

Liqueurs titrées. — Etablissement du titre d'une solution d'hyposulfite; par M. Perrin, IV, p. 244.

M

Magnalium. — Sur la fabrication, les propriétés et les applications du magnalium; par M. E. Miethe, X, p. 640.

Maltage. — Suite des expériences sur le maltage; par M. Evans, XII, p. 765.

Manganèse. — Recherche et dosage de très petites quantités de manganèse; par M. Hugh. Marshall, X, p. 648.

Matières alimentaires. — IX. p. 597.

Matières alimentaires. — Etude comparée de la composition de la viande de bœuf de différentes régions de la Erance et des colonies; par M. Bousson, pharmacien principal de deuxième classe, IX, p. 597. — Sur la composition chimique et la valeur nutritive de différentes variétés de viande; par M. A. Beythien, IX, p. 609. — Quand doit-on considérer un produit de boucherie comme corrompu? par M. C. Mai, IX, p. 613. — Sur la manière de traiter et de conserver la viande crue; par M. R. Emmerich, IX, p. 614.

Matières colorantes. — Revue des matières colorantes nouvelles au point de vue de leurs applications à la teinture; par M. F. Reverdin, IV, p. 243, VIII, p. 486, XII, p. 754. — Nouvelle méthode permettant de caractériser les matières colorantes. Application aux indophénols; par MM. Camichel et Baysac,

VI, p. 408. — Réduction des matières colorantes azoïques nitrées ; par M. Rosenstiehl, VI, p. 411. — Synthèse d'un colorant dérivé du diphénylènephénylméthane ; par MM. Haller et Guyot, VIII, p. 541. — Sur la combinaison non colorante du tétrazotolylsulfite de sodium avec l'éthyl-β-naphtylamine et sa transformation en matière colorante ; par MM. Seyewetz et Blanc, VIII, p. 544.

Matières tannantes. — Nouveau procédé de dosage des matières tannantes ; par MM. Sprecht et Lorenz, I, p. 40. — Contribution à l'analyse des matières tannantes ; par M. Paessler, VI, p. 395. — Sur l'emploi de la soie dans l'analyse des tanins ; par le Dr T. Guthrie, VI, p. 398. — Sur le dosage des acides dans les jus de tannerie ; par M. J. Paessler, X, p. 666. — Sur la détermination de la valeur des extraits tanniques ; par M. le Dr Eberle, X, p. 667. — Nouveau procédé de dosage des matières tannantes ; par MM. L. Specht et Lorenz, X, p. 669.

Maximum de densité de l'eau. — Sur les abaissements moléculaires de la température du maximum de densité de l'eau produits par la dissolution des chlorures, bromures et iodures de potassium, sodium, rubidium, lithium et ammonium ; rapports de ces abaissements entre eux ; par M. L. C. de Coppet, VII, p. 472.

Mécanique chimique. — Sur la vérification expérimentale d'une loi de mécanique chimique ; par M. H. Pélabon, VII, p. 478.

Mélange de Laming. — Sur le dosage des cyanures dans le mélange de Laming ; par M. A. Nauss, IV, p. 260.

Mercaptans. — Recherches sur la formation des composés organiques sulfurés ; par M. M. Berthelot, III, p. 218.

Mercure. — Sur un iodoantimoniure de mercure ; par M. Albert Granger, VI, p. 410.

Métallurgie. — III, p. 195, X, p. 636.

Métaux égyptiens. — Sur les métaux égyptiens : présence du platine parmi les caractères d'une inscription hiéroglyphique ; par M. Berthelot, V, p 348. — Nouvelles recherches sur les alliages d'or et d'argent et diverses autres matières provenant des tombeaux égyptiens ; par M. Berthelot, VII, p. 475.

Molybdène. — Action de la vapeur d'eau et de mélanges d'hydrogène et de vapeur d'eau sur le molybdène et ses oxyde ; par M. Guichard, II, p. 131.

Myrcénol. — Sur le myrcénol et sa constitution ; par M. Ph. Barbier, VI, p. 414.

N

Nécrologie. — Mort de M. R. Kœnig, XI, p. 736.

Néodyme. — Sur le chlorure de néodyme ; par M. Matignon, IX, p. 619.

Nickel. — Séparation du nickel et du cobalt par la voie électrolytique ; par M. D. Baluchowski, VIII, p. 540.

Nitroacétate d'éthyle. — Sur le nitroacétate d'éthyle ; par M. Wahl, VI, p. 414.

Nitrocellulose. — Nitromannite et nitrocellulose ; par MM. Léo Vignon et Gérin, XI, p. 734.

Nitrofurfurane. — Sur le nitrofurfurane ; par M. Marquis, III, p. 221.

O

Optique. — Théorie nouvelle de la dispersion ; par M. G. Quesneville, VIII, p. 525.

Or. — Nouvelle méthode pour doser l'or et l'argent dans les pyrites ; par M. W. Buddëus, V, p. 332. — Sur les tellurures d'or et d'argent de la région de Kalgoorlie (Australie occidentale) ; par M. Ad. Carnot, VII, p. 475.

P

Passivité. — Sur la passivité des métaux ; par M. Hittorf, III, p. 215.

Permanganate de potasse. — Sur l'emploi du permanganate de potasse en teinture ; par M. G. Saget, V, p. 319.

Peroxydes d'hydrogène. — Sur les peroxydes supérieurs d'hydrogène ; par M. A. Bach, I, p. 25.

Pétroles. — Contribution à l'étude des solutions sulfuriques résiduelles de l'épuration des pétroles et à leur emploi dans la fabrication des superphosphates ; par M. H. Mennicke, IV, p. 265. — Le pétrole et la chimie des naphtènes ; par M. E. Schell, VII, p. 440. — Utilisation des déchets de l'industrie des huiles minérales ; par M. F. Ulzer, VII, p. 450.

Phosphates. — Essai sur l'action de phosphates nouveaux ; par M. le Dr Grimm, X, p. 655.

Phosphore. — Sur la prétendue transformation de phosphore en arsenic ; par M. Christomanos, III, p. 211. — Réponse à la note précédente ; par M. Fittica, III, p. 212. — A propos de la transformation du phosphore en arsenic ; par M. Schuyten, III, p. 212. — Sur la transformation du phosphore en antimoine ; par M. Fittica, III, p. 213, — Sur la recherche de l'azote dans l'arsenic et la transmutation de l'arsenic en antimoine ; par M. Fittica, III, p. 214.

Photographie. — Revue de photographie ; par M. A. Granger, VIII, p. 481.

Platine. — Sur une méthode générale de séparation des métaux qui accompagnent le platine ; par M. Leidié, I, p. 60.

Plâtre. — Dosage des incuits et des surcuits dans le plâtre de Paris ; par M Perrin, I, p. 62.

Poids moléculaires. — Sur la valeur des poids moléculaires à la température d'ébullition ; par M. de Forcrand, X, p. 670.

Potasse. — Méthode rapide de dosage du potassium dans les sels de potasse ; par M. H. Neubauer, X, p. 663.

Pouzzolane. — Nouveaux emplois de pouzzolanes ; par M. E. Leduc, X, p. 633.

Principe de l'énergie. — Sur l'application du principe de l'énergie aux phénomènes électrodynamiques et électromagnétiques ; par M. Sarrau, X, p. 671.

Produits chimiques. — Les produits chimiques à l'Exposition universelle de 1900 ; par MM. Gloess et Bernard, I, p. 5 ; II, p. 65 ; V, p. 289 ; VI, p. 353, IX, p. 545, XI, p. 673.

Prussiates. — Réaction du prussiate rouge et des chlorates solubles sur les sels de chrôme, par M. G. Salet, XII, p. 764.

Pyrites. — Sur l'analyse des résidus de pyrites ; par M. A. Minozzi, V. p. 321.

R

Racémisme. — Sur le racémisme ; par MM. Minguin et Grégoire de Bollemont, VIII, p. 543.

Radicaux acétylométalliques. — Sur les radicaux acétylométalliques ; par M. Berthelot, VIII, p. 541.

Résines. — I, p. 41 ; XI, p. 695.

Résines. — Indices d'acide et de saponification de quelques copals ; par MM. Lippert et Reissiger, II, p. 125.

Roches. — Produits gazeux dégagés par la chaleur de quelques roches ignées ; par M. Armand Gautier, III, p. 218. — Production de l'hydrogène dans les roches ignées, action de la vapeur d'eau sur les sels ferreux ; par M. A. Gautier, III, p. 222. — Sur l'existence d'azotures, argonures, arséniures et iodures dans les roches cristalliniennes ; par M. Armand Gautier, VI, p. 409.

S

Salpêtre. — Dosage de l'azote, soit seul, soit en présence de nitrates dans le salpêtre ; par M. O Böttcher, X, p. 665. — Dosage de l'azote dans le salpêtre ; par MM. L. von Wissel et J. F. Landw, X, p. 665.

Savons. — Dosage du sucre dans les savons à la glycérine ; par M. Freyer, II, p. 130. — Méthode de dosage de l'alcali libre dans les savons ; par M. R. E. Divine, V, p. 333. — Nouveau procédé de dosage de l'alcali total, de l'alcali libre et de l'alcali carbonaté dans les savons ; par MM. R. Henriques et O. Meyer, V, p. 334.

Sécrétions animales. — Sur l'acidité de quelques sécrétions animales ; par M. Berthelot, IX, p. 617.

Sérum. — Du sérum musculaire ; par M. Richet, II, p. 138. — Recherches sur la fibrinolyse ; par M. L Camus, III, p. 223.

Société industrielle de Mulhouse

Procès-verbaux des séances du comité de chimie

Séance du	10 octobre	1900, I	page	141
»	14 novembre . . .	» II	»	142
»	12 décembre . . .	» III	»	224
»	13 février	1901. IV	»	287
»	13 mars	» V	»	351
»	10 avril	» V	»	352
»	17 »	» VII	»	479
»	15 mai	» VII	»	480
»	12 juin	» IX	»	622
»	10 juillet	» IX	»	623
»	11 septembre . .	» XI	»	735
»	9 octobre . . .	» XII	»	783

Sodacétylate de méthyle. — Action du chlorure de butyryle sur le sodacétylate de méthyle ; par MM. Bouveault et Bongert, V, p. 347.

Sodium. — Sur quelques propriétés du bioxyde de sodium ; par M. de Forcrand, III, p. 220.

Soufre. — L'industrie du soufre en Sicile ; par M. E. Jungfleisch, VIII, p. 510. — Dosage du soufre dans la pyrite de fer ; par M. R. Auzenat, X, p. 635.

Spiritueux. — Recherche de matières colorantes étrangères dans les spiritueux ; par MM. Crampton et Simons, XI, p. 729.

Stéréochimie. — Vingt-cinq ans d'études stéréochimiques ; par M. P. Walden, VII, p. 421.

Sucres. — Bases xanthiques dans la canne à sucre ; par M. Shorey, II, p. 120. — Sur l'hydrate de carbone de réserve dans les tubercules ; par M. Harlay, IV, p. 283. — Etude de la triple saturation au point de vue chimique ; par M. Andrlik, VII, p. 457. — Les mélasses et résidus analogues de sucrerie ; par MM. Andrlik, K. Urban et V. Stanck, VIII, p. 460.

Sulfate de magnésium. — La fabrication du sulfate de magnésium et son contrôle analytique ; par M. A. Minozzi, VIII, p. 500.

Superphosphates. — Sur l'utilisation des gaz fluorés dans la fabrication des superphosphates ; par M. Elschner, IV, p. 267. — Préparation d'un superphosphate marchand ; par M. O. Elschner, X, p. 658.

T

Tabac. — Sur trois nouveaux alcaloïdes du tabac ; par MM. A. Pictet et A. Rotschy, VI, p. 410.

Tannage. — Absorption d'acide chromique par la peau ; par MM. R. Procter et E. Hamer, I, p. 36. — Absorption des sels de chrome basiques par la peau ; par MM. Procter et Griffiths, I, p. 37.

Tannase. — La tannase : diastase dédoublant l'acide gallotannique ; par M. Pottevin, II, p. 135. — Sur la tannase ; par M. Fernbach, II, p. 135.

Tannerie, — I, p. 34 ; VI, p. 391 ; X, p. 666.

Teinture. — Teinture de la laine en noir au moyen du nitrosulfure de fer ; par M. N. Prud'homme, IV, p. 251. — Théories de la teinture ; par M. E. Schell, X, p. 626.

Térébenthines. — Sur la térébenthine du mélèze ou térébenthine de Venise ; par MM. Tschirch et Weigel, I, p. 41. — Sur la térébenthine du sapin blanc ou térébenthine de Strasbourg ; par MM. Tschirch et Weigel, I, p. 49. — Sur la térébenthine de l'Abies canadensis (Baume du Canada) ; par MM. A. Tschirch et Brüning, XI, p. 695. — Sur la térébenthine du Picéa vulgaris Link (Térébenthine du Jura) ; par MM. A. Tschirch et Brüning, XI, p. 702. — Sur la térébenthine du Pinus Pinaster (térébenthine de Bordeaux) ; par MM. Tschirch et Brüning, XI, p. 708.

Terpinéol. — Sur une nouvelle préparation du terpinéol ; par M. Genvresse, V, p. 344.

Terres arables. — Etudes sur la valeur agricole des terres de Madagascar ; par MM. Müntz et Rousseaux, IV, p. 283.

Terres rares. — Combinaisons de l'azote avec les métaux du groupe des terres rares ; par M. C. Matignon, I, p. 58. — Sur l'isolement de l'yttria, de l'ytterbine et de la nouvelle erbine ; par MM. G. et E. Urbain, III, p. 220.

Thallium. — Sur quelques chlorobromures de thallium ; par M. Thomas, I, p. 61. — Sur quelques chlorobromures de thallium ; par M. Thomas, II, p. 135.

Thermochimie. — Etude thermique des hydrates de potasse solides ; par M. de Forcrand, IX, p. 617. — Etude thermique des hydrates de soude solides ; par M. de Forcrand, IX, p. 618. — Calcul de la chaleur de volatilisation et de la chaleur de fusion de quelques éléments ; par M. de Forcrand, IX, p. 734.

Tissu nerveux. — Essai d'analyse immédiate du tissu nerveux ; par M. Alberto Barbieri, IX, p. 621.

Trioxyméthylène. — Action du chlorure de benzyle sur le trioxyméthylène en présence du chlorure de zinc ; par M. Descudé, X, p. 670.

Tungstène. — Sur un nouveau phosphure de tungstène ; par M. Defacqz, II, p. 140. — Dosage du tungstène dans les minerais ; par M. F. Bullnheimer, V, p. 330.

U

Uranium. — Analyse de minerais d'uranium et de vanadium ; par M. Oliver, P. Fritchle, X, p. 647.

Urée. — Sur la formation de l'urée par l'oxydation de l'albumine par le persulfate d'ammoniaque ; par M. Hugounenq, VII, p. 473. — Action de l'urée sur l'acide pyruvique, XII, p. 780.

Uréthane. — Action de l'uréthane sur l'acide pyruvique ; par M. L. J. Simon, XI, p. 734.

V

Verre. — Sur la composition des verres à bouteilles ; par le Dr E. Dralle, V, p. 313. — L'électroverre ; V, p. 317. — Composition de verres opale et albâtre pouvant être doublés de verres transparents incolores ou colorés ; V, p. 317.

Vins. — IX, p. 725. — Remarques sur l'analyse des vins ; par M. F. Bolm, VII, p 466. — Etude sur la formation du vin. Les constituants solubles des feuilles de vigne ; par M. C. Boettinger, XI, p. 725. — Contribution à l'analyse du vin ; par M. F. Freyer, XI, p. 730. — Dosage de l'acide phosphorique dans les vins par la méthode officielle ; par M. Sartori, XI, p. 731.

Z

Zinc. — Traitement des minerais mixtes de zinc et de plomb ; procédé Ellershausen ; par M. E. Villejean, III, p. 208. — Méthode de dosage du zinc au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite ; par M. R. K. Meade, V. p. 328.

Table des noms d'Auteurs par ordre Alphabétique

A

Allen (A. H.). — Recherche de l'arsenic dans la bière, X, p. 653.

Allen (E. T.) et **Gottschalk** (V. H.). — Une nouvelle méthode de dosage de l'aluminium, V, p. 326.

Allen (E. T.) et **Rogers** (H. F.). — L'action des hydrates caustiques sur l'aluminium, V, p. 342.

André (G.). — Sur les transformations chimiques qui se passent pendant l'évolution du bourgeon, II, p. 136.

Andrews (L. W.). — Une nouvelle méthode volumétrique de dosage de l'argent, V, p. 325.

Andrlik. — Etude de la triple saturation au point de vue chimique, VII, p. 457.

Andrlik, K. Urban et **V. Stanck**. — Les mélasses et résidus analogues de sucrerie, VII, p. 460.

Archbutt (L.). — Détermination de l'oxygène dans le cuivre, V, p. 332.

Arth (G.). — Observations à propos de l'eau oxygénée commerciale, VII, p. 435.

Astruc. — Action des alcaloïdes végétaux sur quelques réactifs indicateurs, IX, p. 615. — Répartition de l'acidité dans la tige, la feuille et la fleur, XI, p. 733.

Auzenat (R.). — Dialyse des lessives de savonnerie (glycérines brutes), III, p. 167. — Dosage du soufre dans la pyrite de fer, X, p. 635.

B

Bach (A.). — Sur les peroxydes supérieurs d'hydrogène, I, p. 25.

Badische Anilin und Sodafabrik. — Lettre et réponse à des observations relatives à une conférence de M. Brunck sur l'histoire de la fabrication de l'indigo artificiel, IV, p. 288.

Baeyer (A.). — Histoire de la synthèse de l'indigo. III, p. 145.

Baeyer (Ad.) et **Villiger** (V.). — Action du peroxyde d'hydrogène sur l'oxyde d'argent, XII, p. 758; XII, p. 761.

Balland. — Lettre à propos d'un article de M. Alfred Naquet sur Charles Gerhardt, I, p. 64.

Baluchowski (D.). — Séparation du nickel et du cobalt par la voie électrolytique, VIII, p. 540.

Barbier (Ph.). — Sur le myrcénol et sa constitution, VI, p. 414.

Barbieri (Alberto). — Essai d'analyse immédiate du tissu nerveux, IX, p. 621.

Bayer (A.). — Sur l'historique du procédé de contact pour la fabrication de l'acide sulfurique, VIII, p. 506.

Baumert (G.) et **Bod** (H.). — Dosage de l'amidon dans les pommes de terre, X, p. 654.

Baur (E.). — Sur la théorie des manchons à incandescence, IV, p. 257.

Béhal et **Tiffeneau**. — Sur un isomère de l'anéthol et sur la constitution de ce dernier, IV, p. 286.

Bernard (R.) et **Gloess** (P.). — Les produits chimiques à l'Exposition Universelle de 1900, I, p. 5; II, p. 65; V, p. 289; VI, p. 353; IX, p. 545; XI, p. 673.

Berthelot (M.). — Sur les conditions de mise en activité chimique de l'électricité silencieuse, I, p. 57. — Sur les origines de la combinaison chimique. Union de l'argent avec l'oxygène, II, p. 133. — Oxyde de carbone et argent, II, p. 134. — Hydrogène et argent, II, p. 134. — Nouvelles recherches sur l'isomèrie des éthers sulfocyaniques, III, p. 218. — Recherches sur la formation des composés organiques sulfurés, III, p. 218. — Sur les origines de la combinaison chimique. Etats allotropiques de l'argent, IV, p. 279. — Etude sur les combinaisons de l'argent et du mercure IV, p. 279. — Sur la génération des hydrocarbures par les carbures métalliques, IV, p. 280. — Sur la synthèse totale de l'acétylpropylène et des carbures terpiléniques, V, p. 343. — Sur les métaux égyptiens: présence du platine parmi les caractères d'une inscription hiéroglyphique, V, p. 348. — Sur les relations électrochimiques des états allotropiques des métaux et de l'argent en particulier, V, p. 348. — Nouvelles recherches relatives à l'action de l'eau oxygénée sur l'oxyde d'argent, VI, p. 408, XII, p. 778. — Observations sur la réduction du chlorure d'argent par l'hydrogène, VII, p. 474. — Nouvelles recherches sur la neutralisation de l'acide phosphorique, VII, p. 475. — Nouvelles recherches sur les alliages d'or et d'argent et diverses matières provenant des tombeaux égyptiens, VII, p. 475. — Etudes sur la neutralisation. Sur le titrage à l'aide des colorants des acides et des alcalis à fonction complexe, VII, p. 477. — Recherches sur les équilibres chimiques. Formation des phosphates insolubles par double décomposition. Phosphate de soude bibasique et azotate d'argent, VIII, p. 539. — Equilibres chimiques. Réactions de deux bases mises simultanément en présence de l'acide phosphorique, VIII, p. 541. — Sur les radicaux acétylométalliques, VIII, p. 541. — Equilibres chimiques. Acide phosphorique et chlorure alcalino-terreux, VIII, p. 543. — Sur l'acidité de quelques sécrétions animales, IX, p. 617.

Berthelot et **André**. — Remarque sur la formation des acides dans les végétaux, XI, p. 733.

Berthelot (A.). — Sur les origines de la source de la Loue, X, p. 671.

Beythien (A.). — Sur la composition chimique et la valeur nutritive de différentes variétés de viande, IX, p. 609.

Bidet (Félix). — Action de l'ammoniaque gazeuse sur les chlorhydrates des amines grasses, IX, p. 619.

Blaise. — Nouvelles réactions des dérivés organo-métalliques, II, p. 140. — Nouvelles réactions des dérivés organo-métalliques, VI, p. 411.

Bœttinger (O.). — Etudes sur la formation du vin. Les constituants solubles des feuilles de vigne, XI, p. 725.

Bolm (F.). — Remarques sur l'analyse des vins, VII, p. 466.

Bongert. — Nouveaux dédoublants du C-butyryl-acétylacétate de méthyle, IX, p. 617.

Borntraeger (H.). — Sur le rôle de l'acide humique dans la nature, VII, p. 470.

Böttcher (O.). — Dosage de l'azote, soit seul, soit en présence de nitrates dans le salpêtre, X, p. 665.

Boudouard (O.). — Influence de la pression sur les phénomènes d'équilibre chimique, II, p. 134. — Sur les alliages d'aluminium et de magnésium, VII, p. 476.

Bougault (J.). — Passage de l'anéthol à l'acide anisique par cinq oxydations successives, V, p. 349. — Sur l'acide paraoxyhydratropique, VI, p. 411.

Bousson. — Etude comparée de la composition de la viande de bœuf de différentes régions de la France et des colonies, IX, p. 597.

Bouveault et **Wahl.** — Constitution des dérivés nitrés du diméthylacrylate d'éthyle, I, p. 56. — Action des réactifs réducteurs sur les éthers nitrodiméthylacryliques, II, p. 135.

Bouveault et **Bongert.** — Action du chlorure de butyryle sur le sodacétylate de méthyle, V, p. 347. — Nitration des éthers acétylacétiques et de leurs dérivés acidylés, VIII, p. 542. — Etude du produit de nitration de l'éther acétylacétique, IX, p. 616.

Bruel (Charles et Etienne). — Contribution à l'étude de la fabrication du cuir, I, p. 29.

Brunck (H.). — Historique de la fabrication de l'indigo artificiel, III, p. 159.

Buddëus (W). — Nouvelle méthode pour doser l'or et l'argent dans les pyrites, V, p. 332.

Bullnheimer (F.). — Dosage du tungstène dans les minerais, V, p. 330.

Bunte (H.). — La question du gaz mixte, IV, p. 253.

C

Camus (L.). — Recherches sur la fibrinolyse, III, p. 223.

Camichel et **Baysac.** — Nouvelle méthode permettant de caractériser les matières colorantes. Application aux indophénols, VI, p. 408.

Carnot (Ad.). — Sur les tellurures d'or et d'argent de la région de Kalgoorlie (Australie occidentale), VII, p. 475.

Chabrié (C.). — Sur quelques composés du cœsium, V, p. 345.

Charabot (E.). — Sur l'évolution des composés terpéniques dans le géranium, I, p. 57.

Charabot (E.) et **Hébert** (A.). — Recherche sur le mécanisme de l'éthérification chez les plantes, X, p. 671.

Chauveau. — La production du travail musculaire utilise-t elle, comme potentiel énergétique, l'alcool substitué à une partie de la ration alimentaire? III, p. 218. — Influence de la substitution de l'alcool au sucre alimentaire, en quantité isodymane, sur la valeur du travail musculaire accompli par le sujet, sur son entretien et sa dépense, III, p. 219.

Christomanos (A. C.). — Sur la prétendue transformation du phosphore en arsenic, III, p. 211.

Claude et **Zaky.** — La lécithine dans la tuberculose, XI, p. 733.

Colson (Albert). Action des bases et des acides sur les sels d'amines, VIII, p. 542.

Coppet (L. C. de). — Sur les abaissements moléculaires de la température du maximum de densité de l'eau produits par la dissolution des chlorures, bromures et iodures de potassium, sodium, rubidium, lithium et ammonium : rapports de ces abaissements entre eux, VII, p. 472.

Crampton (C. A.) et **J. D. Simons.** — Recherches de matières colorantes étrangères dans les spiritueux, XI, p. 729.

D

Dafert (F. W.). — Sur la valeur comme engrais des scories Thomas, X, p. 664.

Dafert (F. W.) et **Reitmair** (O.). — Sur la valeur comme engrais des scories Thomas, X, p. 664. — Action de l'acide phosphorique sous ses différents états, X, p. 665.

Davies (Joband C. T.). — Dosage rapide du carbone dans l'acier, X, p. 647.

Defacqz. — Sur un nouveau phosphure de tungstène, II, p. 140.

Delacroix (G.). — Sur une maladie bactérienne de la pomme de terre, X, p. 672.

Delépine (M.). — Acétals d'alcools plurivalents, I, p. 56.

Demarçay. — Sur un nouvel élément, l'europium, VIII, p. 540.

Descudé. — Action du chlorure de benzyle sur le trioxyméthylène en présence du chlorure de zinc, X, p. 670.

Desgrez (A.) et **Zaky.** — Influence des lécithines de l'œuf sur les échanges nutritifs, VIII, p. 541.

Dieterich (K.). — Sur l'analyse de la cire, II, p. 130.

Ditz (Hugo). — Dosage du métacrésol dans un mélange de crésols, IX, p. 595.

Divine (R. E.). — Méthode de dosage de l'alcali libre dans les savons, V, p. 333.

Dralle (Dr E.). — Sur la composition des verres à bouteilles, V, p. 313.

Ducru. — Nouvelle méthode de dosage de l'arsenic, I, p. 60.

E

Eberle (D^{r}). — Sur la détermination de la valeur des extraits tanniques, X, p. 667.

Eischner (C.). — Sur l'utilisation des gaz fluorés dans la fabrication des superphosphates, IV, p. 267.

Elbers (A. D.). — Utilisation des scories des hauts fourneaux comme engrais, X, p, 662.

Elschner (O.). — Préparation d'un superphosphate marchand, X, p. 658.

Emerson Mac Ivor (R. W.). — Sur l'analyse de la chromite par la méthode au borax, V, p. 330.

Emmerich (R.). — Sur la manière de traiter et de conserver la viande crue, IX, p. 614.

Engelhardt (V.). — Sur les appareils pour la préparation électrolytique des liquides de blanchiment, VI, p. 379.

Estcourt (C.). — Recherche de l'arsenic dans la bière, X, p. 652.

Evans. — Suite des expériences sur le maltage, XII, p. 765.

F

Fahrion (W.). — Les récentes études chimiques sur la colophane, XI, p. 716.

Farrington (E. H.). — Dosage de la graisse dans le lait condensé par la méthode de Babcock, V, p. 338.

Fernbach. — Sur la tannase, II, p. 135.

Fittica (F.). — Réponse à une note de M. Christomanos relative à la transformation du phosphore en arsenic, III, p. 212. — Sur la transformation du phosphore en antimoine, III, p. 213. — Sur la recherche de l'azote dans l'arsenic et la transformation de l'arsenic en antimoine, III, p. 214.

Fonzes-Diacon. — Sur le séléniure de cadmium, I, p. 61. — Sur les séléniures de cuivre, II, p. 135.

Forcrand (De). — Sur quelques propriétés du bioxyde de sodium, III. p. 220. — Etude thermique des hydrates de potasse solides, IX, p. 617. — Etude thermique des hydrates de soude solides, IX, p. 618.— Sur la valeur des poids moléculaires à la température d'ébullition, X, p. 670. — Sur le poids moléculaire de l'hydrate de chloral à la température d'ébullition, XI, p. 732. — Calcul de la chaleur de volatilisation et de la chaleur de fusion de quelques éléments, XI, p. 734.

Frémont (Ch.). — Evaluation de la résistance à la traction de l'acier, déduite de la résistance au cisaillement, X, p. 672.

Frerichs (G.). — Dosage volumétrique du bismuth, X, p. 650.

Freundler (P.). — Action des chlorures sur les éthers-oxydes en présence du zinc, VII, p. 473.

Freyer (F.). — Contributions à l'analyse du vin, XI, p. 730.

Friedel (Georges). — A propos d'une note de M. Moissan sur la reproduction artificielle du diamant, IV, p. 236.

Friedel (Jean). — L'assimilation chlorophyllienne réalisée en dehors de l'organisme vivant, VI, p. 416.

Fritchle (Olivier P.). — Analyse de minerais d'uranium et de vanadium, X, p. 647.

Fromm (Emile). — Sur l'essence de sabine, III, p. 174.

G

Gautier (Armand). — Produits gazeux dégagés par la chaleur de quelques roches ignées, III, p. 218. — Production de l'hydrogène dans les roches ignées, action de la vapeur d'eau sur les sels ferreux, III, p. 222. — Sur le dosage des sulfures, sulfhydrates, polysulfures et hyposulfites pouvant coexister en solution, notamment dans les eaux sulfureuses, IV, p. 285. — Origines des eaux thermales sulfureuses, sulfosilicates et oxysulfures dérivés des silicates naturels, V, p. 348. — Sur l'existence d'azotures, argonures, arséniures et iodures dans les roches cristalliniennes, VI, p. 409.

Geisler (Joseph F.). — Dosage de la graisse dans le lait condensé sucré, V, p. 335.

Gelder (A. P. van). — Analyse de l'acide nitrique et de l'acide mixte, IX, p. 596.

Genvresse. — Sur un nouvel alcool dérivé du limonène, IV, p. 282. — Sur une nouvelle préparation du terpinéol, V, p. 344.

Gerber (M.). — Le caoutchouc, la gutta-percha et la balata à l'Exposition Universelle de 1900, IV, p. 225.

Granger (A.). — Céramique et Verrerie, p. 305. Le tube broyeur Dana, V, p. 305. — Fabrication de plaques céramiques avec réseaux en fil métallique, V, p. 305. — Sur un iodoantimoniure de mercure, VI, p. 416. — Revue de photographie, VIII, p. 481.

Grimm (le Dr). — Essai sur l'action de phosphates nouveaux, X, p. 655.

Guerbet (Marcel). — Action de l'alcool éthylique sur l'éthylate du baryum, synthèse de l'alcool butylique normal, IX, p. 620.

Guichard (M.). — Action de la vapeur d'eau et de mélanges d'hydrogène et de vapeur d'eau sur le molybdène et ses oxydes, II, p. 131.

Guillet (Léon). — État actuel de l'industrie des produits inorganiques en France, II, p. 81. — Sur les alliages d'aluminium, combinaisons de l'aluminium et du molybdène, VII, p. 476. — Etude des alliages d'aluminium et du molybdène, IX, p. 620.

Guntz. — Sur l'hydrure de baryum, VI, p. 410.

Guthrie (Dr T.). — Sur l'emploi de la soie dans l'analyse des tanins, VI, p. 398.

Guttmann (Oscar). — Les appareils à acide nitrique de Guttmann-Rohrmann et du Dr G. Valentiner, IV, p. 238.

H

Haller. — Observations relatives à une conférence de M. Brunck sur la fabrication de l'indigo synthétique, III, p. 165. — Sur de nouvelles synthèses effectuées au moyen des molécules renfermant le groupe méthylène associé à un ou deux radicaux négatifs. Action de l'épichlorhydrine et de l'épibromhydrine sur les éthers benzoylacétiques sodés, VIII, p. 539.

Haller et **Guyot**. — Sur de nouveaux dérivés de l'acide diméthylamidobenzoylbenzoïque, V, p. 348. — Synthèse d'un colorant dérivé du diphénylènephénylméthane, VIII, p. 541.

Haller et **Minguin**. — Sur de nouveaux dérivés du benzylcamphre et du benzylidènecamphre, IX, p. 615.

Hanriot (M.). — Sur le mécanisme des actions diastasiques, III, p. 223.

Harlay. — De l'hydrate de carbone de réserve dans les tubercules de l'avoine à chapelets, IV, p. 283.

Harden (Arth.). — Action chimique du Bacillus Coli communis et des organismes analogues sur les hydrates de carbone, XII, p. 711.

Harries (C.). — Sur l'acétal du citronellal, III, p. 183.

Hasenclever (R.). — Nouveautés dans la fabrication de l'acide azotique, VIII, p. 504.

Haywood (J. K.). — Composition et analyse de la pourpre de Londres, X, p. 651.

Hébert (A.) — Action de la poudre de zinc sur les acides gras saturés, V, p. 344.

Heinemann (A.). — Contribution à l'analyse de l'acide gallotannique, VI, p. 391.

Henriet. — Dosage de l'azote nitrique dans les eaux au moyen du chlorure stanneux, VI, p. 410.

Henriques (R.) et **Meyer** (O.). — Nouveau procédé de dosage de l'alcali total, de l'alcali libre et de l'alcali carbonaté dans les savons, V, p. 334.

Hesse (O.). — Sur l'essence de jasmin, III, p. 191.

Hesse (A.) et **Zeitschel** (M. O.). — Dosage de l'éther méthylique de l'acide anthranilique dans les huiles essentielles, IX, p. 586.

Hittorf. — Sur la passivité des métaux, III, p. 215.

Hugounenq. — Sur la formation de l'urée par l'oxydation de l'albumine par le persulfate d'ammoniaque, VII, p. 473.

I

Ibotson (F.) et **Brearley** (H.). — Dosage du molybdène dans l'acier, V, p. 328. — Analyse du ferro-silicium et du silico-spiegel, X, p. 644. — Dosage du phosphore dans l'acier et dans le fer, X, p. 646.

J

Jackson (W.) et **Rich** (E. M.). — Sur les modifications des propriétés physiques de l'argile durant sa dessiccation, VIII, p. 513. — Analyse rationnelle de l'argile, VIII, p. 517.

James (Charles). — Sur le recuit de la fonte blanche, III, p. 205.

Jouniaux. — Sur la réduction du chlorure d'argent par l'hydrogène et réaction inverse, VII, p. 474.

Jungfleisch (E.). — L'industrie du soufre en Sicile, VIII, p. 510.

Jungfleisch et **Léger**. — Sur la cinchonine, V, p. 350.

K

Kellner (O) et **Böttcher** (O). — Efficacité de l'acide phosphorique de la poudre d'os, X, p. 665.

Kershaw (J. B. C.). — Emploi de l'aluminium comme conducteur électrique, V, p. 339.

Kerschbaum (M.). — Sur les parties constitutives aldéhydiques de l'essence de verveine et sur la verbénone, III, p. 187.

Kirkby (V.). — Recherche de l'arsenic dans la bière, X, p. 652.

Klimont (J.). — Sur l'essai du goudron pour briquettes, III, p. 217.

Kügelgen (Fr. V.). — Sur la réduction au moyen de carbure de calcium, X, p. 638.

L

Leach (A. E.). — Dosage de la graisse dans le lait condensé, V, p. 338.

Leduc. — Diffusion dans la gélatine, VIII, p. 540. — Nouveaux emplois de pouzzolanes, X, p. 633.

Leidié. — Sur une méthode générale de séparation des métaux qui accompagnent le platine, I, p. 60.

Leplae. — Les résultats des essais des moteurs à alcool en Allemagne, XII, p. 769.

Le Roy (G. A.). — Blanchiment de l'acide sulfurique commercial, VI, p. 406.

Lespieau (R.). — Sur la dialdéhyde malonique bromée, XI, p. 734.

Lippert (W.) et **Reissiger** (H.). — Indices d'acide et de saponification de quelques copals, II, p. 125.

Longridge (C. C.). — Fusion pyriteuse des minerais de cuivre, X, p. 641.

Louise et **Riquier**. — Calcul du mouillage et de l'écrémage dans les analyses de lait, VI, p. 412.

Lumière frères et **Chevrotier**. — Sur de nouveaux composés organiques du mercure, III, p. 221.

Lumière frères et **Seyewetz**. — Les affaiblisseurs des images argentiques, III, p. 169. — Action comparée des affaiblisseurs et influence de la composition du développateur sur les résultats obtenus dans l'affaiblissement des phototypes, XII, p. 752.

M

Mai (C.). — Quand doit-on considérer un produit de boucherie comme corrompu ?, IX, p. 613.

Maquenne et **Bertrand**. — Sur les érythrites actives, VII, p. 478. — Sur l'érythrite racémique, VIII, p. 542.

Maquenne et **Roux**. — Sur une nouvelle base dérivée du glucose, VI, p. 411.

Marie (C.). — Action de l'acide hypophosphoreux sur l'acétone, IX, p. 618.

Marquis. — Sur le nitrofurfurane, III, p. 221.

Marshall (Hugh). — Recherche et dosage de très petites quantités de manganèse, X, p. 648.

Martelly (Edmond). — Sur un nouveau milieu pour les anaérobies, VII, p. 437.

Matignon (C.). — Combinaison de l'azote avec les métaux du groupe des terres rares, I, p. 58. — Sur le chlorure de néodyme, IX, p. 619.

Meade (R. K.). — Méthode de dosage du zinc au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite, V, p. 328. — Méthode pour la préparation de l'acide sulfurique normal, semi-normal, déci-normal, etc..., à concentration déterminée, X, p. 642.

Mennicke (H.). — Préparation et analyse de la graisse d'os, II, p. 121. — Contribution à l'étude des solutions sulfuriques résiduelles de l'épuration des pétroles et à leur emploi dans la fabrication des superphosphates, IV, p. 265.

Methner (Th.). — Sur la solubilité de l'acide phosphorique du phosphate d'os dans l'acide citrique, X, p. 659.

Miethe. — Sur la fabrication, les propriétés et les applications du magnallium, X, p. 640.

Minguin et **Grégoire de Bollemont**. — Sur le racémisme, VIII, p. 543.

Minozzi (A.). — Sur l'analyse des résidus de pyrites, V, p. 331. — La fabrication du sulfate de magnésium et son contrôle analytique, VIII, p. 500.

Moore (Th.). — Séparation et dosage de petites quantités de cobalt en présence de nickel, V, p. 322. — Dosage du cobalt dans les minerais néo-calédoniens, V, p. 324.

Moureu. (Ch.) et **Delange**. — Sur deux nouveaux acides acétyléniques. Synthèse des acides caprylique et pélargonique, VI, p. 412. — Sur une méthode de synthèse d'aldéhydes acétyléniques, IX, p. 616.

Muller (A.). — Sur la détermination de l'acide sulfhydrique dans le gaz d'éclairage, IV, p. 259.

Müller (E). — Sur l'influence du chromate de potassium sur les phénomènes de polarisation de la cathode, VI, p. 386.

Müntz et **Rousseaux**. — Etude sur la valeur agricole des terres de Madagascar, IV, p. 283.

N

Nauss (A. O.). — Sur le dosage des cyanures dans le mélange Laming, IV, p. 260.

Neubauer (H.). — Méthode rapide de dosage du potassium dans les sels de potasse, X, p. 663.

Neuman (B.). — Les carbures de calcium et de silicium employés à la réduction d'oxydes métalliques, de sels et de minerais, X, p. 636.

Nicolle (Auguste). — Sur la prétendue fabrication de l'eau oxygénée commerciale par l'acide oxalique, IX, p. 576.

Niedenfuhr (H.). — Remarque sur une conférence de M. Pierron, III, p. 170.

O

Œttel (F.). — Appareils Haas et Œttel pour la préparation électrolytique des liquides de blanchiment, VI, p. 376. — Sur les appareils électrolytiques pour la fabrication des liquides de blanchiment, VI, p. 384.
Ostersetzer (J). — Sur l'état de division de l'azote dans les engrais chimiques, X, p. 662.
Ouvrard. — Sur les borates de magnésie et des métaux alcalino-terreux, IV, p. 279.

P

Paessler. — Contribution à l'analyse des matières tannantes, VI, p. 395. — Sur le dosage des acides dans les jus de tannerie, X, p. 667.
Parr (S. W.). — Une nouvelle méthode de dosage du cuivre, V, p. 326. — Méthode volumétrique pour le dosage du cuivre, V, p. 331.
Passon (M.). — Détermination de la chaux par la méthode au citrate, X, p. 650.
Paul (B. J.) et **Cowley** (A. J.). — Recherche de l'arsenic, du sucre, etc., dans la bière, X, p. 653.
Pélabon (H.). — Sur la vérification expérimentale d'une loi de mécanique chimique, VII, p. 478.
Pellet (H.). — Recherche et dosage de faibles quantités d'acide salicylique dans les vins et dans les différentes substances alimentaires au moyen de la méthode de MM. Pellet et de Grobert, VIII, p. 492. — Nouvelle méthode pour la recherche et le dosage de l'acide salicylique, VIII, p. 494.
Perin (G.). — Dosage des incuits et des surcuits dans le plâtre de Paris, I, p. 62. — Séparation des acides supérieurs de l'huile d'arachides, V, p. 320. — Etablissement du titre d'une solution d'hyposulfite, IV, p. 244.
Persoz (J.). — Procédé pour reconnaître rapidement, par voie humide, la charge à l'étain dans une soie, XII, p. 783.
Petrus (C. A.). — Dosage volumétrique du cuivre à l'état d'oxalate, X, p. 650.
Pictet (A.) et **Rotschy** (A.). — Sur trois nouveaux alcaloïdes du tabac, VI, p. 410.
Pomorski (M.). — Influence de la répartition des engrais sur leur action, X, p. 663.
Ponthieu (G.). — Titrage et essai physiologique des extraits pharmaceutiques, VIII, p. 519.
Portier (P.). — Sur la glycolyse des différents sucres, II, p. 135.
Pottevin. — La tannase : diastase dédoublant l'acide gallotannique, II, p. 135. — Sur la constitution du gallo tannin, V, p. 347.
Pouchet. — Sur la localisation et la dissémination de l'antimoine dans l'organisme, XI, p. 734.
Procter (H.). — Sur la teinture du cuir, I, p. 34.
Procter (H.) et **Griffiths** (R.). — Absorption des sels de chrome basiques par la peau, I, p. 37.
Procter (H.) et **Hamer** (E.). — Absorption de l'acide chromique par la peau, I, p. 36.
Prud'homme (Maurice). — Teinture de la laine en noir au moyen de nitrosulfure de fer, IV, p. 251.

Q

Quesneville (G.). — Théorie nouvelle de la dispersion, VIII, p. 525.

R

Rebuffat (O.). — Action de l'eau de mer sur les mortiers à pouzzolane, XI, p. 718. — Sur la constitution des ciments hydrauliques, XI, p. 720. — Les pouzzolanes artificielles, XI, p. 722.
Reverdin (Frédéric). — Revue des matières colorantes nouvelles au point de vue de leurs applications à la teinture, IV, p. 245 ; VIII, p. 486, XII, p. 754.
Richards (W.). — Sur l'utilisation des gaz de haut-fourneau à la production de force motrice, III, p. 195.
Richet (Ch.). — Du sérum musculaire, II, p. 138.
Rimbach (T.). — Recherches sur le dosage et la composition de l'humus et sur sa nitrification, IV, p. 262.
Roche (D. A.). — Sur la recherche et le dosage de l'acide oxalique dans l'eau oxygénée, XI, p. 694.
Rosenstiehl. — Réduction des matières colorantes azoïques nitrées, VI, p. 411.
Rossel (Dr A.) (Soleure) et **Landriset** (Dr A.) (Genève). — Analyse du gaz acétylène brut et sa purification pour l'éclairage, IX, p. 569.

S

Sabatier et **Sanderens.** — Nouveau mode de préparation de l'aniline et des alcalis organiques, IX, p. 620.
Saget (G.). — Note sur le blanchiment II, p. 80. — Sur l'emploi du permanganate de potasse en teinture, V, p. 319. — Réactions du prussiate rouge et des chlorates solubles sur les sels de chrôme, XII, p. 764.
Sand (J.). — Sur la concentration aux électrodes dans une solution, avec rapport spécial à la libération d'hydrogène par l'électrolyse, d'un mélange de sulfate de cuivre et d'acide sulfurique, II, p. 131.
Sarrau (E). — Sur l'application du principe de l'énergie aux phénomènes électrodynamiques et électromagnétiques, X, p. 671.
Sartori (A.). — Dosage de l'acide phosphorique dans les vins par la méthode officielle, XI, p. 731.
Schamotella (E.). — La fabrication de l'acide carbonique, VIII, p. 498.
Schell (E.). — Le pétrole et la chimie des naphtènes, VII, p. 440. — Théories de la teinture, X, p. 625.
Schenke (V.). — Sur la valeur comme engrais des scories Thomas, X, p. 664.
Schierholz. — Sur la purification de l'eau et sur l'élimination de la chaux et de la magnésie, IV, p. 273.
Schlœsing fils. — Sur l'acide phosphorique des sols, VII, p. 472.
Schuyten (M. C.). — A propos de la transformation du phosphore en arsenic, III, p. 212.
Seidel (Heinrich). — Sur les solutions sulfitiques résiduelles dans la préparation de la cellulose, VII, p. 451 ; VII, p. 455.
Seyewetz et **Blanc.** — Sur la combinaison non colorante du tétrazotolylsulfite de sodium avec l'éthyl-

β-naphtylamine et sa transformation en matière colorante, VIII, p. 544.
Shorey. — Bases xanthiques dans la canne à sucre, II, p. 120.
Simon (J.). — Sur la constitution du glucose, IV, p. 285. — Action de l'urée sur l'acide pyruvique, XII, p. 780.
Soden (H.) et **Rojahn** (W.). — Sur la présence d'un alcool aromatique dans l'essence de rose allemande, III, p. 193.
Soldaini (A.) et **Berté** (E.). — Méthodes générales d'analyse des essences d'Hespéridées, III, p. 180.
Specht (L.) et **Lorenz** (F.). — Nouveau procédé de dosage des matières tannantes, I, p. 40, X, p 669.
Stephan (Karl.): — Sur l'essence douce d'écorce d'orange, IX, p. 577.
Swan (J. W.). — L'industrie électro-chimique, XII, p. 737.
Syniewski. — Sur la constitution de l'amidon, II, p. 112.

T

Tiemann (Ferd.). — Sur les deux formes stéréochimiques du citral, III, p. 183.
Tissier et **Grignard**. — Sur les composés organo-magnésiens aromatiques, VII, p. 471. — Action des chlorures d'acides et des anhydrides d'acides sur les composés organo-métalliques du magnésium, V, p. 345.
Thomas. — Sur quelques chlorobromures de thallium, I, p. 61. — Sur quelques chlorobromures de thallium, II, p. 135.
Tortelli et **Ruggeri.** — Détermination de l'indice d'iode absolu (interne) dans les substances grasses, II, p. 103. — Sur le chauffage des huiles végétales et les réactions aptes à les faire reconnaître dans leurs mélanges avec d'autres huiles, VI, p. 365.
Trillat. — Oxydation des alcools primaires par l'action de contact, VII, p. 473.
Tschirch (A.) et **Weigel** (G.). — Sur la térébenthine du mélèze, ou térébenthine de Venise, I, p. 41. — Sur la térébenthine du sapin blanc, ou térébenthine de Strasbourg, I, p. 49.
Tschirch (A.) et **Brüning** (Ed.). — Sur la térébenthine de l'abies canadensis (Baume de Canada), XI, p. 695. — Sur la térébenthine du Picéa vulgaris Link (Térébenthine du Jura), XI, p. 702. — Sur la résine du Pinus Pinaster (Térébenthine de Bordeaux), XI, p. 708.
Tsvett. — Sur la chlorophylline bleue, I, p. 58. — Sur la pluralité des chlorophyllines et métachlorophyllines, III, p. 221.
Tullen (W.). — Sur l'essai dit « essai de la chaleur » appliqué aux explosifs, IX, p. 592.
Tamlirz (O.). — La compressibilité des liquides et la loi d'Avogadro, IV, p. 268.

U

Ulzer (F.). — Utilisation des déchets de l'industrie des huiles minérales, VII, p. 450.
Urbain (G. et E.). — Sur l'isolement de l'yttria, de l'ytterbine et de la nouvelle erbine, III, p. 220.

V

Vaillant (G.). — Sur la couleur des ions, X, p. 670.
Von Huber (H.). — Détermination du titre en alcali des liquides contenant des hypochlorites, des chlorates et des chromates, VIII, p. 504.
Van Ketel (B. A.). — Une nouvelle méthode pour la détermination de la teneur en alcaloïdes des écorces de quina, VIII. p. 525.
Verneuil. — Sur les produits secondaires formés dans l'action de l'acide sulfurique sur le charbon de bois, VII, p. 477.
Vignon (Léo) et **Couturier** (F.). — Sur certaines causes de la variation de la richesse en gluten des blés, V, p. 349.
Vignon (Léo) et **Gérin.** — Nitromannite et nitrocellulose, XI, p. 734. — Sur les propriétés réductrices de certains éthers nitriques, XI, p. 735. — Dérivé nitré de la pentaérythrite, XII, p. 780. — Dérivés nitrés de l'arabite et de la rhamnite, XII, p. 782.
Villejean (E.). — Traitement des minerais mixtes de zinc et de plomb. Procédé Ellershausen, III, p. 208.
Vogt. — Recherche sur les porcelaines chinoises, V, p. 306.

W

Wahl. — Sur le nitroacétate d'éthyle, VI, p. 414. — Sur l'acide diméthylpyrurvique, VI, p. 416.
Walbaum (H.). — Sur la présence d'alcool phényléthylique dans les roses, IX, p. 584.
Walbaum (H.) et **Stephan** (K.). — Sur l'essence de rose allemande, IX, p. 581.
Walden (P.). — Vingt-cinq ans d'études stéréochimiques, VII, p. 421.
Werder (J.). — Analyse de la cires d'abeilles, II, p. 127.
Wiliams (C. B.). — Modification de Kilgore à la méthode volumétrique de dosage de l'acide phosphorique, X, p. 660.
Williams (W. J.). — Différences entre les poudres et les explosifs, IX, p. 588.
Windisch (R.). — Influence de la chaux sur la germination, X, p. 663.
Wissel (L. von) et **Landro** (J. F.). — Dosage de l'azote dans le salpêtre, X, p. 665.

Z

Zewis (E. A.). — Effet de petites quantités d'arsenic sur les propriétés du cuivre, X, p. 639.



CHOIX DE BREVETS

PRIS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

SUR LES ARTS CHIMIQUES

PARUS DANS LE MONITEUR SCIENTIFIQUE

PENDANT

L'ANNÉE 1901

BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par MM. Thabuis, Wahl et Jandrier

A. — BREVETS FRANÇAIS

Analysés par M. Thabuis

Production de nouveaux dérivés teignant le coton mordancé en bain de sulfure alcalin, dérivés des amidocomposés aromatiques méthylénés, alcoylméthylénés, nitrobenzylés, amidobenzylés, oxybenzylés, nitrobenzylidénés, amidobenzylidénés et oxybenzylidenés et d'autres corps analogues de la série benzénique et de la série naphtalénique, par Société pour l'Industrie chimique, à Bâle, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 295712. — 29 décembre 1899. — 18 avril 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer les composés indiqués dans le titre ci-dessus avec du soufre et des sulfures alcalins.

Description. — 25 parties de p-amidophénol, 35 parties de paranitrochlorure de benzyle, 25 parties d'acétate de sodium et 100 parties d'alcool sont chauffées au réfrigérant ascendant jusqu'à ce que le paranitrochlorure de benzyle ait disparu ; par addition d'eau, il se sépare du mononitrobenzylparamidophénol. 10 parties de ce corps, 20 parties de sulfure de sodium, 8 parties de soufre sont chauffées d'abord à 110-120° C. jusqu'à peu près 140-160° C., puis finalement, pendant plusieurs heures, jusqu'à siccité à 180-210° C. Teint le coton non mordancé en nuance vert-olive solide.

Production de nouvelles matières colorantes noires teignant la laine en bain acide, par Société Livinstein limited, rep. par Danzer. — (Br. 295807. — 2 janvier 1900. — 20 avril 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner le diazo obtenu avec l'acétylparamidobenzène azo-amido-α-naphtaline avec les acides naphtolsulfoniques, et à éliminer le groupe acétyle.

Description. — *Exemple :* 30,4 kil. d'acétylparamidobenzène azoamido-α-naphtaline sont mis en suspension dans 300 litres d'eau contenant 70 kilogrammes d'acide chlorhydrique à environ 18° B. Le mélange est ensuite refroidi à la glace à 5° C. et l'on y ajoute ensuite 8 kilogrammes de nitrite de soude en ayant soin de bien agiter le mélange. Le diazo est ajouté à une solution de 35 kilogrammes de naphtosulfonate de sodium, connu sous le nom de sel R, et de 44 kilogrammes de carbonate de sodium. L'azo formé est chauffé à 80° C. et est précipité par le chlorure de sodium. On saponifie pour éliminer le groupe acétyle et on précipite par le chlorure de sodium, presse et sèche. Teint la laine en noir foncé résistant à la lumière et au lavage.

Préparation d'éthers acylphénylglycine-o-carboxyliques dialcoylés et de produits indoxyliques et indigotiques qui en résultent, par Société Badische anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 295814. — 2 janvier 1900. — 20 avril 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les éthers dialcoylés de l'acide phénylglycine-o-carboxylique par les acides organiques et leurs chlorures, par exemple, acide acétique et son chlorure.

Description. — *Exemple :* Chauffer en vase clos à 150° C. pendant 1 heure ou 2, 11 kilogrammes d'éther phénylglycine-o-carboxylique diéthylique avec 2 kilogrammes d'acide formique à 90 %. Laisser refroidir, filtrer, évaporer dans le vide la solution. On redissout le résidu dans l'éther, on agite avec du carbonate de sodium, décanter et chasser l'éther et l'on obtient l'éther formylglycine-o-carboxylique. Pour préparer le dérivé indoxylique, on chauffe 1 kilogramme de cet éther avec 10 kilogrammes de lessive de sodium à 20 %. Après refroidissement, on obtient le dérivé indoxylique. Pour transformer en indigo, on introduit 1 kilogramme d'éther acétylé dans 5 kilogrammes d'acide sulfurique monohydraté contenant une petite quantité d'anhydride, environ 4 %. Chauffer au bain-marie jusqu'à ce que l'intensité de la couleur bleue n'augmente plus.

Préparation de colorants indigotiques et de produits intermédiaires à leur préparation, par Société Badische anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 295815. — 2 janvier 1900. — 20 avril 1900.)

Objet du brevet. — Préparation d'indigo chloré au moyen de p-chlorobenzaldéhyde-o-nitré obtenue au moyen du toluène chloré par les moyens connus ou par oxydation à température élevée du p-chlorotoluène-o-nitré, puis transformation en indigo au moyen d'alcalis et d'acétates, etc.

Description. — *Exemple :* On peut préparer la p-chlorobenzaldéhyde-o-nitré au moyen du chlorure de p-chlorobenzyle que l'on nitre. On nitre à 0°,5 C. 100 kilogrammes de chlorure de p-chlorobenzyle avec 75 kilogrammes d'acide nitrique à 45° B., et 150 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° B. On fait bouillir le produit brut de la nitration pendant 24 heures, dans une marmite munie d'un réfrigérant à reflux avec 30 fois son poids d'eau additionnée de carbonate de sodium ou autre alcali faible. On fait cristalliser le mélange d'alcools p-chlorobenzylique m-nitré et o-nitré. On transforme par oxydation en aldéhyde. Avec le p-chlorotoluène o-nitré, on chauffe à 130-150° C. 100 kilogrammes de parachlorotoluène-o-nitré et on introduit du chlore jusqu'à ce que 30 à 50 % soit chloré On saponifie et obtient l'alcool benzylique correspondant, et on transforme en aldéhyde. Pour obtenir l'indigo, on introduit, en refroidissant, 1000 kilogrammes de lessive de soude à 1 % dans 100 kilogrammes de p-chloronitrobenzaldéhyde, 40 kilogrammes d'acétone et 10 kilogrammes d'eau. L'indigo p-chloré se sépare, on filtre, presse et sèche.

Procédé de transformation de l'indigo cristallin en indigo bleu réductible sous forme d'une poudre ou d'une pâte, par ROD GEIGY, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 296135 — 13 janvier 1900. — 30 avril 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter 1 partie d'indigo par 4 parties d'acide sulfurique concentré, laisser en repos quelque temps et verser sur eau glacée. On peut varier les proportions relatives des produits.

Production d'indigo finement divisé, parfaitement stable dans la cuve, par SOCIÉTÉ BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, rep. par BLÉTRY. — (Br. 296036. — 10 janvier 1900. — 26 avril 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter l'indigo par l'acide sulfurique.

Description. — 100 kilogrammes d'indigo sec et pulvérisé, 500 kilogrammes d'acide sulfurique à 60° B. sont mélangés à 30° C. On laisse en repos et on verse dans 1 à 2 mètres cubes d'eau, filtrer, laver jusqu'à élimination de toute acidité.

Nouvelles matières colorantes noires substantives. — Certificat d'addition au brevet pris le 8 septembre 1899, par SOCIÉTÉ ANONYME DE MATIÈRES COLORANTES ET PRODUITS CHIMIQUES, de Saint-Denis, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 292400. — 18 janvier 1900. — 5 mai 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à remplacer partiellement les dérivés aromatiques diamidés ou amidohydroxylés, par des dérivés aromatiques nitrés quelconques simples ou composés sulfurés-carboxylés ou non.

Procédé pour la production de nouveaux colorants teignant le coton non mordancé en bain sulfuré alcalin dérivés des amidocomposés aromatiques méthylénés, alcoylméthylénés, nitrobenzylés, amidobenzylés, oxybenzylés, nitrobenzylidénés et oxybenzylidénés et autres corps de la série aromatique, benzenique ou naphtalique. — Certificat d'addition au brevet pris le 29 décembre 1899, par SOCIÉTÉ POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE, à Bâle, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 295712. — 15 janvier 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer des produits substitués ou d'addition, d'amidocomposés aromatiques méthylénés et particulièrement leurs nitriles, dérivés thiocarbamidés, leurs glycines, etc., etc., avec des sulfures alcalins et du soufre ou des substances réagissant d'une manière analogue ;

2° Consistant à chauffer avec du soufre et des sulfures alcalins ou des matières réagissant d'une manière analogue, les produits résultant de la condensation du paranitrotoluène ou de ses dérivés en solution alcoolique en présence d'alcalis caustiques ou de la condensation du paranitrotoluène ou de ses dérivés avec les amidophénols, amidocrésols, les acides amidosulfamiques, etc., etc.. en solution alcoolique en présence d'alcalis caustiques.

Procédé de production de nouveaux colorants de la naphtacridine, par SOCIÉTÉ ACTIENGESELLSCHAFT FUR ANILIN FABRIKATION, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 296628. — 29 janvier 1900. — 14 mai 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer de nouveaux colorants jaune orange de la naphtacridine en traitant les colorants du brevet 280164, sous pression élevée avec des agents alcoylants.

Description. — *Exemple :* 15 kilogrammes d'amidotolunaphtacridine, 24 kilogrammes d'alcool méthylique, 22 kilogrammes d'acide chlorhydrique sont chauffés, sous pression élevée à 160-170° C. Poudre orange soluble dans l'eau froide et chaude, teint le coton tanné en jaune-orange.

Procédé de fabrication de matières colorantes acides violet-bleu de la série du tolyldiphénylméthane, par COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 296744. — 31 janvier 1900. — 17 mai 1900.)

Objet du brevet. — Oxydation d'acide leucosulfo du dibenzylamido-o-tolyltétraméthyl ou éthyldiamidodiphénylméthane, puis à sulfoner l'hydrol par l'acide sulfurique à 25 $^0/_0$ d'anhydride.

Production d'un colorant noir au moyen d'α_1-α_i-dinitronaphtaline, par SOCIÉTÉ BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, rep. par BLÉTRY. — (Br. 296786 — 2 février 1900. — 19 mai 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la dinitronaphtaline par l'hydrogène sulfuré ou un sulfure métallique et à transformer en produits solubles et la traitant par des sulfites ou bisulfites.

Description. — *Exemple :* Faire arriver un courant d'hydrogène sulfuré dans 100 kilogrammes de naphtaline, chauffer à 130° avec 2000 à 3000 kilogrammes d'acide sulfurique pendant 6 à 8 heures, extraire à l'eau bouillante. Teint en noir violet la laine qui vire au noir par les chromates. On peut remplacer l'hydrogène sulfuré par 60 kilogrammes de sulfure d'antimoine. En chauffant à 95°, pendant 5 à 6 heures, 200 parties de pâte du colorant ci-dessus à 25 $^0/_0$ avec 70 kilogrammes de bisulfite, et portant ensuite au poids de 250 kilogrammes, on obtient un colorant complètement soluble dans l'eau bouillante.

Nouveau procédé de fabrication d'un colorant noir direct pour coton, par STOLAROFF, rep. par SIMÉON. — (Br. 296810. — 3 février 1900. — 19 mai 1900.)

Objet du brevet. — Chauffer 1 molécule : 1 : 2 : 4 : de dinitrophénol avec 4 molécules de soufre et des sulfures alcalins en vase clos à 115 120° C., puis quand il ne se dégage plus de gaz ammoniac, porter la température à 150-200° C.

Procédé pour la fabrication de produits de transformation des matières colorantes dérivées du goudron de houille par COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 296975. — 7 février 1900. — 23 mai 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les colorants en substance ou sur la fibre par les sels solubles dans l'eau des bases qui contiennent un ou plusieurs groupes — AzH — CH^2 ou AzR — CH^2 où R représente un résidu alcoolique tels que l'o-amidobenzylaniline, ou la p-amidobenzylaniline, etc., et les alcools anhydro-p-amidobenzylique, etc., etc. Il suffit de traiter les colorants par la solution aqueuse d'un sel quelconque d'une des bases indiquées.

Préparation d'une pâte fluide d'indigo qui ne dépose pas, par Société Badische anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 296725. — 31 janvier 1900. — 15 mai 1900.)

Objet du brevet. — Faire une pâte avec de l'indigo en poudre et des matières albuminoïdes, gomme, etc., etc.

Procédé de production d'un colorant noir direct pour coton, par Société Actiengesellschaft fur anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 296888. — 8 février 1900. — 29 mai 1900.)

Objet du brevet. — Colorant noir obtenu en fondant la dinitrochloroxydiphénylamine avec le soufre et des sulfures alcalins.

Description — On obtient la dinitrochlorooxydiphénylamine de la façon suivante :

A une solution de 15 kilogrammes d'o-amido-p-chlorophénol dans 750 litres d'eau chaude, on ajoute 20,5 kil. de dinitrochlorobenzène et 11 kilogrammes de carbonate de sodium. On chauffe à l'ébullition quelque temps et l'on obtient des aiguilles rouges de dinitrochlorodiphénylamine. On chauffe 50 kilogrammes de sulfure de sodium, 20 kilogrammes de soufre et 15 litres d'eau, et on ajoute à 80° C., 10 kilogrammes de dinitrochlorodiphénylamine. On porte et maintient quelques heures à 140-150° C.

Procédé pour la fabrication de nouvelles matières colorantes azoïques teignant directement le coton, par Société anonyme des produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 296993. — 10 février 1900. — 28 mars 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner une molécule de l'acide β_1-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfonique ou disulfonique avec une molécule d'un dérivé diazoïque. On peut indifféremment combiner le dérivé diazo avec l'acide où l'acide diazoté avec le composant approprié.

Description. — Exemple : 14 kilogrammes d'α-naphtylamine sont diazotés, on ajoute à une solution alcaline de 23,7 kil. d'acide β_1-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfonique additionné de carbonate sodique. Teint le coton non mordancé en nuances rouges. — 2°) On diazote 23,7 kil. d'acide β_1-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfonique, on ajoute ce diazo à 23 kilogrammes du même acide, et on ajoute au mélange le diazo préparé avec 9,3 kil. d'aniline. Teint directement le coton en nuances violet-rougeâtre.

Procédé de fabrication de matières colorantes semblables aux rhodamines (Ethers de rhodine), par Compagnie Parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 297213. — 14 février 1900. — 30 mai 1900.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de nouvelles matières colorantes consistant à condenser des acides dialcoyl-m-amidooxybenzoylbenzoïque avec des phénols monovalents à position ortho libre, et à transformer en éthers les produits de condensation ainsi obtenus et insolubles dans les alcalis.

Description. — Exemple : 70 parties d'acide diéthyl-m-amidooxybenzoylbenzoïque, 45 kilogrammes de β-naphtol, 1000 parties d'acide sulfurique à 50 $^0/_0$ sont chauffés 4 heures au bain d'huile avec refrigérant ascendant. On dissout l'acide sulfurique. Le produit de la réaction est chauffé avec un excès de soude caustique à 10 $^0/_0$. Le nouveau produit incolore reste à l'état de poudre insoluble. 100 parties de ce produit sont dissoutes dans 800 parties d'alcool. On sature d'acide chlorhydrique et chauffe pendant une heure au réfrigérant ascendant, on évapore, le produit reste sous forme résineuse. Teint en rouge bleuâtre le coton mordancé au tannin.

Procédé de préparation de matières colorantes de la β-naphtoquinone et de ses dérivés, par Société dite Chemische Fabrik von Heyden Aktiengesellschaft, rep. par de Mestral. — (Br. 297354. — 19 février 1900. — 6 juin 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer la naphtoquinone ou la dinaphtylquinhydrone avec de l'acide sulfurique additionné ou non d'acide borique à 100°C. Il se forme un colorant rouge ou brun teignant la laine non mordancée en bleu vert à l'état de sel de sodium, ou la laine chromée, ou les filés mordancés à l'alumine, au fer ou à l'étain en tons sombres allant jusqu'au noir.

Description. — Exemple : 30 kilogrammes de β-naphtoquinone sont dissous dans 300 kilogrammes d'acide sulfurique à 5 $^0/_0$ d'anhydride. On chauffe à 100° en ajoutant 20 kilogrammes d'acide borique et, l'on porte à 30°C. — 2°) On dissout 30 kilogrammes de β-naptoquinone dans 600 kilogrammes d'acide sulfurique monohydraté. On chauffe à 80° et on ajoute 30 kilogrammes d'acide borique et l'on porte à 125°C.

Procédé pour la production de nouvelles matières colorantes azoïques et de produits intermédiaires, par Société Anonyme des produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 297367. — 19 février 1900. — 6 juin 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer les dérivés de l'urée par l'action du gaz phosgène sur les amidonaphtols ou leurs dérivés n'ayant pas le groupe amidé ou hydroxylé en ortho ou péri.

Description. — Exemple : On ajoute à une solution de 19,5 p. de chlorhydrate de β_1-amido-β_4-naphtol dans environ 200 parties d'eau et 25 parties d'une lessive de soude à 34 $^0/_0$. La solution du sel de soude du β_1-amido-β_4-naphtol ainsi obtenue est additionnée de nouveau de 25 parties de soude à 34 $^0/_0$. Ensuite, on fait passer dans le mélange un courant de phosgène à la température ordinaire, et en ayant soin d'agiter constamment. La réaction est terminée lorsqu'une tâte ne donne plus de diazo par l'acide chlorhydrique et le nitrite de sodium. On filtre et sèche. Pour préparer des colorants on ajoute le diazo provenant de 9,3 p. d'aniline à 50 parties du produit ci-dessus (carbonyldioxydinaphtylamine) acidulé avec de l'acide acétique, et d'acétade de soude. Teint le coton en bain alcalin en nuances jaune-rougeâtre.

Production de laques rouges, par Société Badische anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 297330. — 17 février 1900. — 5 juin 1900.)

Objet du brevet. — Production de laques rouges insolubles consistant à faire les sels de calcium, de baryum, d'aluminium, de plomb et de zinc, etc., des acides suivants :

2 naphtylamine	1 sulfonique	2 naphtylamine	6 sulfonique
2 »	5 »	9 »	7 »
2 »	8 »		

Description. — *Exemple* : Délayer dans 100 litres d'eau 1,1 kil. de sel de sodium du colorant acide 2-naphtylamine-1-sulf.-azo-naphtol, ajouter 1 kilogramme de chlorure de baryum cristallisé dissout dans 10 litres d'eau. Faire bouillir, additionner le tout de 10 kilogrammes d'une pâte d'alumine à 2,5 %, filtrer, laver et sécher.

Procédé pour la production de matières colorantes dérivant de l'acide β_1-β_2-amidonaphtolsulfonique, par Manufacture Lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 297337. — 17 février 1900. — 5 juin 1900.)

Objet du brevet. — Matières colorantes se fixant à l'aide de mordants par combinaison de l'acide $\beta_1\beta_2$-diazonaphtoldisulfonique avec la métaphénylènediamine la métatoluylènediamine et la chloro-m-phénylènediamine.

Description. — *Exemple* : 32 kilogrammes d'acide β_1-β_2-amidonaphtoldisulfonique sont dissous avec 25 kilogrammes de soude caustique à 40°B. dans 200 litres d'eau. On ajoute 7 kilogrammes de nitrite et l'on fait couler cette solution préalablement refroidie à 0°C. dans un mélange de 53 kilogrammés d'acide chlorhydrique à 21°B. et 200 kilogrammes de glace. Au bout d'une demi-heure environ, on introduit l'acide diazosulfonique formé dans une solution de 11 kilogrammes de métaphénylènediamine et 32 kilogrammes d'acétate de sodium après réaction on alcalinise avec du carbonate de sodium, on chauffe à 60°C et on précipite par le chlorure de sodium.

Procédé pour la fabrication d'un colorant renfermant du soufre dérivé de la nitrooxydiphénylamine, par Weissberg, rep. par Maulrault. — (Br. 297483. — 22 février 1990. — 9 juin 1900.)

Objet du brevet. — Recette de préparation d'un colorant teignant en bleu noir, dérivé de la nitrooxydiphénylamine.

Description. — *Exemple* : 28 parties de dinitrooxydiphénylamine sont dissoutes à chaud dans 1000 parties d'eau, 13 parties de soude à 30 %. Après refroidissement ajouter une solution aqueuse de 72 parties de sulfure de sodium cristallisé. Il se produit une élévation de température et la solution devient brun foncé. Après repos de quelques heures, on acidule avec de l'acide chlorhydrique et l'on porte à l'ébullition. On sépare par filtration la petite quantité d'amidophénolsulfure formé simultanément et teignant en brun noir. On neutralise par l'ammoniaque. La nitroamidoxydiphénylamine se sépare par refroidissement à l'état cristallin, et donne après recristallisation des aiguilles fusibles à 196°-197°C. On fond 20 parties de sulfure de sodium cristallisé et 8 parties de soufre à une température de 110° à 115° et dans cette masse on introduit 10 parties de nitroamidooxydiphénylamine. Ensuite, on porte à la température de 120° et enfin à 140-160°. Fournit sur coton non mordancé en teinture à 8 % une nuance solide d'une teinte bleu-noir et en teinture à 2 % après oxydation sur fibre des teintes violet-bleu.

Production de nouvelles matières colorantes trisazoïques, par Société anonyme des produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 297506. — 27 février 1900. — 9 juin 1900)

Objet du brevet. — Procédé consistant à diazoter d'abord un des colorants amidoazoïques. Préparer 1 molécule d'un diazo approprié et 1 molécule d'un acide α-naphtylamine-β-sulfonique de Cleve ou de l'α-naphtylamine. Combiner alors le diazo obtenu avec une autre molécule d'un acide α_1-naphtylamine-β-sulfonique de Cleve ou d'α-naphtylamine, diazoter l'amidoazoïque résultant, copuler ensuite les corps diazoïques produits avec 1 molécule d'acide β_2-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfonique ou d'un de ses dérivés alcoylés, alphylés, acidylés, et éliminer ensuite le groupe acidylé.

Description. — *Exemple :* Diazoter 15 parties d'acétyle-p-phénylènediamine introduire, la solution azoïque dans une solution aqueuse de 25 parties du sel sodique de l'acide α_1-naphtylamine-β_3-sulfonique additionné d'acétate de sodium. Après combinaison on ajoute quantité suffisante de lessive de soude ou de carbonate sodique. On diazote de nouveau avec 7,5 kil. de nitrite et de l'acide chlorhydrique. Le diazoazo est combiné avec 25 parties de sel de soude de l'acide α_1-naphtylamine-β_3 sulfonique. Ce diazoazo est de nouveau diazoté avec 7,5 de nitrite, et au diazo obtenu on ajoute 24 parties d'acide β_1-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfo additionné d'un excès de carbonate sodique. On précipite le trisazo par le chlorure de sodium. Pour éliminer le groupe acétyle on fait bouillir 60 à 70 parties de soude caustique. Teint le coton non mordancé en nuances bleues pures d'une grande solidité à la lumière.

Production de dérivés bromés de l'oxyanthranol, par Nuesch, rep, par Blétry. — (Br. 297751. — 1er mars 1900. — 10 juin 1900.)

Objet du brevet. — Préparation de l'oxyanthranol bromé en partant de l'anthraquinone bromée,

Description. — Prendre 75 grammes d'anthraquinone que l'on dissout dans 1300 à 1400 grammes d'acide sulfurique à 80 % d'anhydride. On verse par portions de 300 à 400 grammes de brome dans la solution en deux heures. On chauffe légèrement à plusieurs reprises, on verse la masse sur de la glace. On laisse déposer puis on filtre et sèche. Ce corps forme à l'ébullition avec des amines des matières colorantes allant du violet au vert.

Procédé pour la production des colorants monoazoïques teignant en bleu solide la fibre animale à l'aide des sels de cuivre, par Manufacture Lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 297914. — 6 mars 1900. — 20 juin 1900.)

Objet du brevet. — Combinaisons des o-diazophénols parasubstitués avec les acides paraamidonaphtol 3-6 et 2-4 sulfoniques. Elles donnent des couleurs Bordeaux, teintes non solides à la lumière, mais qui donnent des bleus très nourris avec les sels de cuivre.

Description. — *Exemple :* 15,3 kil. de p nitroamidophénol sont dissout dans l'acide chlorhydrique dilué et diazotés à 10° C. avec 7 kilogrammes de nitrite, on introduit le diazo dans une solution de 32 kilogrammes d'acide 1 : 8 amidonaphtol : 2 : 4 disulfonique alcalinisé avec du carbonate de sodium. On chauffe à 60° C., on ajoute un peu de chlorure de sodium et 20 kilogrammes de chlorure de potassium. Et après refroidissement le colorant se sépare en cristaux.

Nouveaux colorants teignant le coton non mordancé en bain sulfureux alcalin dérivés des amido, composés aromatiques méthylénés, alcoylémethylénés, nitrobenzylés, amido, oxybenzylés, nitro, amido ou oxybenzylidénés et d'autres corps analogues de la série benzénique et de la série naphtalinique. — Certificat d'addition au brevet pris le 29 décembre 1899, rep. par Société pour l'Industrie chimique, à Bâle. — (Br. 295712. — 10 mars 1900. — 26 juin 1900.)

Objet du brevet. — Au lieu de dérivés méthylénés des amido composés renfermant un groupe nitré amidé ou oxy du brevet principal, on peut employer des composés aromatiques thiométhylénés tels que pas exemple, la paramidophénolthiourée (point de fusion 225°C.) ou l'amidoparamidonitrophénolthiourée (fusion 235°C.)

Procédé de production de dérivés soufrés des indophénols à l'état pur, par Société pour l'Industrie chimique, à Bâle, rep. par Armengaud aîné.— (Br. 298075.— 12 mars 1900.— 25 juin 1900.)

Objet du brevet. — Chauffer sous pression des dérivés paraoxydialphylamines en solution alcoolique avec des polysulfures alcalins ou du sulfure de sodium et du soufre et isoler les colorants sous forme cristalline.

Description. — Exemple : 10 parties de paraoxyamidonitrodiphénylamine (fusion 196°-197°C.) de paraoxydinitrodiphénylamine (fusion 187°C.-188°C.) ou des produits bruns sulfurés obtenus en chauffant (sous pression) des solutions alcooliques de paraoxydinitrodiphénylamine avec les polysulfures alcalins sont chauffés avec 50 à 60 parties d'alcool et 18 parties de tétrasulfure de sodium pendant 3 à 4 heures dans un autoclave émaillé ou en fer à une température de 135 à 145°C. (la formation du colorant commence déjà vers 110°C.) en évitant autant que possible un excès d'eau. Teint coton non mordancé en bleu violet jusqu'au noir bleu.

Certificat d'addition au brevet précédent. — (Br. 298075. — 3 avril 1900. — 25 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Oxydation des produits obtenus dans le brevet principal par le peroxyde d'hydrogène ou autre oxydant.

Description. — Exemple : 20 parties du colorant ci-dessus sont traitées par un poids égal au double d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 2 $^0/_0$ ou plus suivant la couleur à obtenir.

Procédé pour transformer les colorants azoïques dérivés de l'amido-naphtol 1:8 en colorants renfermant un groupe alphysulfamidé, par Société pour l'Industrie chimique, à Bâle. — (Br. 298128. — 13 mars 1900. — 27 juin 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire digérer les solutions aqueuses des dits colorants azoïques dérivés de l'amidonaphtol 1 : 8, avec des alphylsulfochlorures, en présence d'acétates ou d'autres agents capables de se combiner avec l'acide chlorhydrique.

Description. — 10 parties du colorant obtenu par la combinaison du diazobenzol avee l'acide amidonaphtoldisulfonique 1 : 8, 3 : 6 ou 1 : 8, 4 : 6 en solution alcaline et 4 parties d'acétate de sodium sont dissoutes à chaud dans 200 parties d'eau. Dans la solution on introduit à 70°C.-80°C. en agitant par portions 8 parties de parasulfochlorure de toluène. Le précipité obtenu est recueilli. Teint la laine en bain acide en rouge-bleuâtre, vif à la lumière et au lavage.

B. — BREVETS ANGLAIS

Analysés par M. Wahl

Préparation de matières colorantes noires teignant le coton directement, par l'Aktiengesellschaft für Anilin Fabrikation, à Berlin. — (Br. anglais 12076. — 9 juin 1899. — 7 avril 1900.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants noirs en faisant réagir les hyposulfites en présence d'acides minéraux sur les produits de substitution de la quinonechlorimide.

Description. — On sait (1) que la quinonechlorimide réagit avec les hyposulfites en solution acide, les auteurs ont essayé la réaction avec des produits de substitution de la quinonechlorimide.

Exemple. — La chloroquinonechlorimide obtenue de la manière ordinaire en partant de 6 p. de chlorhydrate de chloropara-amidophenol (OH : Cl : AzH^2, 1, 2, 4, est mise en suspension dans une solution de 20 p. d'hyposulfite de soude. On ajoute lentement 200 p. d'acide sulfurique dilué à 33 $^0/_0$ et on chauffe lentement à ébullition. Le précipité noir qui se forme est purifié par dissolution dans les alcalis et précipitation par le sel. Il teint le coton non mordancé en nuances noires.

Préparation de matières colorantes noires teignant le coton sans mordant, par l'Aktiengesellschaft für Anilin Fabrikation, à Berlin. — (Br. anglais 12763. — 19 juin 1899. — 7 avril 1900.)

Objet du brevet. — Traitement de certains dérivés nitro-hydroxylés de la diphénylamine par du soufre et des sulfures alcalins, en proportions telles que les produits obtenus ne teignent le coton directement qu'après oxydation.

Description. — On sait qu'en traitant le para-amidophénol par du soufre et des alcalis on obtient le colorant connu sous le nom de noir Vidal qui teint le coton non mordancé en vert foncé et devenant noir par un traitement à un oxydant connu, par exemple le bichromate de potasse. Plus tard, il fut trouvé qu'en chauffant certains dérivés nitro-hydroxylés de la diphénylamine on obtenait des colorants produisant directement sur coton non mordancé des nuances noires sans qu'il soit besoin de leur faire subir comme pour le noir Vidal un traitement oxydant. (Voir le brevet anglais 25234 de 1897 (2)

---

(1) Voir le brevet de la même maison un peu plus haut.
(2) Brevet relatif au noir immédiat, *Moniteur scientifique* 1899, brevets, p. 32.

et brevet français 283159 de 1898). Les auteurs du présent brevet ont trouvé qu'en opérant avec moins de soufre et d'alcali qu'il n'est indiqué dans ces brevets on n'obtient pas un produit teignant en noir directement, mais un colorant qui produit des nuances vertes devenant noires par oxydation subséquente comme le noir Vidal. Les nouveaux colorants diffèrent cependant du noir Vidal en bien des points ; par exemple tandis que le noir Vidal donne une solution vert bouteille le nouveau colorant se dissout en bleu pur.

Exemple. — 10 p. de dinitro-oxydiphénylaminesulfonique sont projetées dans un mélange de 25 p. de sulfure de sodium et 5 p. de soufre maintenu à 110°, puis la masse est chauffée à 160 pendant 1 heure et ensuite dissoute dans l'eau. La solution est oxydée en faisant passer un courant d'air au travers, ce qui précipite le colorant sous forme de flocons foncés, on le filtre et le lave, il teint le coton en noir bleu.

Préparation de matières colorantes teignant le coton directement, par l'AKTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION, à Berlin. — (Br. anglais 13251. — 26 juin 1899. — 21 avril 1900.)

Objet du brevet. — Préparation des colorants noirs en chauffant avec du soufre et des sulfures alcalins des mélanges équi-moléculaires de dinitro-oxydiphénylamine, d'acide métadinitrophénylpara-amidosalicylique, etc., et de p-amidophénol, para ou métaphénylènediamine, para ou métatoluylènediamine.

Description. — En faisant réagir le soufre et les sulfures, sur le p-amidophénol, on obtient le noir Vidal : en faisant réagir le soufre et les sulfures sur l'oxydinitrodiphénylamine on obtient du noir immédiat.

Si l'on fait réagir le soufre et les sulfures sur un mélange équimoléculaire de ces deux substances on n'obtient pas, comme on pourrait s'y attendre, un mélange de noir Vidal et de noir immédiat, mais un produit nouveau teignant le coton en noir intense.

Exemple. — On chauffe 48 p. de sulfure de sodium, 17 p. de soufre et 5 p. d'eau vers 110-120° et on y ajoute un mélange de 10 p. de dinitrooxydiphénylamine et 4 p. de p-amidophénol. La formation de matière colorante commence à 125°, puis on chauffe graduellement jusqu'à 150-160°. La masse sèche est pulvérisée et est employée directement en teinture.

Préparation de nouvelles matières colorantes azoïques et de produits intermédiaires, par les FARBENFABRIKEN VORM. F. BAYER et Cie. — (Br. anglais 13213. — 26 juin 1899. — 21 avril 1899.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'acides amidophénylglycine sulfoniques consistant à faire réagir 1 molécule d'acide monochloracétique sur l'acide métaphénylène diamine sulfonique.

2° Préparation de dérivés alkylés de l'acide métaphénylènediamine sulfonique.

3° Préparation de colorants par la combinaison d'acide diazopicramique avec les amidophenylglycines.

Description. — Les auteurs ont trouvé que l'acide diazopicramique, combiné à des amidophenylglycines ou leurs acides sulfoniques du type

$$R\begin{cases}AzH^2\\AzH - CH^2 - COOH\end{cases}$$ ou bien aux diglycines de la forme $$R\begin{cases}AzH - CH^2 - COOH\\AzH - CH^2 - COOH\end{cases}$$

donne des matières colorantes teignant la laine sur bain acide en nuances allant du brun rouge au brun et devenant brun foncé après un traitement au chrome.

Les diglycines sont obtenues d'après la méthode décrite dans les *Berichte*, t. 16, p. 514-516, en traitant 1 molécule de métadiamine par 2 molécules d'acide monochloracétique en solution aqueuse et en présence d'acétate de soude.

Exemple. — 19,9 p. d'acide picramique sont diazotés à la manière ordinaire, le diazoïque est filtré et ajouté à une solution de 16,6 p. d'amidophenylglycine dans 200 p. d'eau et du carbonate de soude. Le mélange est agité pendant 12 heures puis chauffé à 80° et le colorant est précipité par du sel.

On peut à la place d'amidophenylglycine employer son acide sulfonique, la diglycine correspondante ou les dérivés alkylés.

Préparation d'amidoaldéhydes aromatiques, par C. F. BŒHRINGER, à Waldhof, près Manheim. — (Br. anglais 14980. — 20 juillet 1899. — 21 août 1900.)

Objet du brevet. — Préparation d'aldéhydes en chauffant avec de l'acide sulfurique les composés d'addition de l'alloxane avec des amines primaires, secondaires, ou tertiaires.

Description. — Pellizari [1] a montré que l'alloxane se combine aux bases aromatiques pour donner des produits d'addition qui sous l'influence des alcalis fournissent des acides possédant un atome de carbone et d'azote en moins.

Quand ces combinaisons d'alloxane avec les bases ou bien les acides obtenues par Pellizari sont chauffées avec de l'acide sulfurique elles donnent des amidoaldéhydes aromatiques. C'est ainsi que la diméthylamidobenzaldéhyde peut s'obtenir en partant d'un produit d'addition de l'alloxane avec la diméthylaniline, le diméthylanilalloxane $C^{12}H^{13}Az^3O^4$.

$$C^{12}H^{13}Az^3O^4 + 2\,H^2O = C^9H^{12}AzO + 2\,AzH^3 + 2\,CO^2 + CO.$$

Préparation de paradiéthylamidobenzaldéhyde.

1 p. de diéthylanilalloxane est versée dans 5 p. d'acide sulfurique de densité 1,8 chauffé à 155°, il y a une vive réaction qui est bientôt terminée. Après 10 minutes, le produit est versé dans l'eau froide, neutralisé par Na^2CO^3 et l'aldéhyde extraite à l'éther, par évaporation de l'éther elle cristallise.

C. — BREVETS AMÉRICAINS

Analysés par M. Jandrier

Procédé de teinture ou d'impression, au moyen des matières colorantes quinonimides, Fabwerke, autrefois Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. américain 649227-649228. — 29 mars 1899. — 8 mai 1900.)

Après teinture les fibres sont passées dans un bain d'antimoine ou de chrome.

Procédé de préparation d'un dérivé de la dinapthylamine, Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 649714. — 17 février. — 15 mai 1900.)

On obtient un nouvel acide β-dioxydinaphtylamine disulfonique en dissolvant dans une lessive caustique de l'acide β-amido-α_3-napthol-β_4-monosulfonique en suspension dans l'eau, puis en chauffant cette solution avec du bisulfite de sodium et isolant l'acide disulfonique formé.

L'acide β_1-dinaphtylamine-α_3-dioxy-β_4-disulfonique est représenté par la formule suivante :

SO^3H — AzH — SO^3H, OH, OH

c'est une substance cristalline blanchâtre très facilement soluble dans l'eau et susceptible de se combiner soit avec une, soit avec deux molécules de dérivés diazoïques.

Procédé de préparation de rhodamine sulfonée, Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. américain 649716. — 26 mai 1899. — 15 mai 1900.)

On traite par l'acide sulfurique anhydre, la rhodamine dichlorodiéthylée obtenue en traitant par la mono-éthylamine le chlorure de dichlorofluorescéine.

Le sel de sodium de cet acide se présente sous la forme d'une poudre rouge foncé à reflets métalliques, soluble dans l'eau avec une coloration rouge et fluorescence verte, de la solution aqueuse les acides minéraux précipitent des flocons bleu-rouge. dans l'acide sulfurique elle se dissout avec une coloration jaune clair.

Procédé de teinture, Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 649486. — 18 mai 1898. — 15 mai 1900.)

On peut teindre la laine non mordancée avec des acides anthraquinonesulfoniques en employant un bain acide renfermant comme agent réducteur de l'acide sulfureux.

Matière colorante rouge pour coton mordancé, Badische Anilin et Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 650756. — 18 février 1899. — 29 mai 1900.)

Lorsqu'on chauffe une dinitroanthraquinone avec du soufre, de l'acide borique et de l'acide sulfurique fumant, il se forme une matière colorante ressemblant à un acide sulfoconjugué, elle peut être transformée en une substance comparativement insoluble par chauffage avec de l'acide sulfurique concentré. Cette substance présente la composition d'une hexa-oxyanthraquinone elle est soluble dans le nitrobenzène et cristallise de ce dissolvant. Elle teint en rouge le coton mordancé à l'alumine.

Obtention sur fibres de colorations très résistantes, Badische Anilin et Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 650752. — 15 juin 1898. — 29 mai 1900.)

Ce procédé consiste à imprimer sur les étoffes au moyen d'un mélange approprié d'épaississant et d'huile, une pâte d'indigo finement pulvérisé, après vaporisage on se débarasse de l'épaississant par lavages, on peut sécher et vaporiser à nouveau, on obtient ainsi des gris très solides à la lumière, résistants parfaitement aux acides et aux chlorures décolorants.

Matière colorante sulfurée noir-vert, Actien Gesellschaft fur Anilin Fabrikation, à Berlin. — (Br. américain 651077. — 8 mars. — 5 juin 1900.)

Cette matière colorante est obtenue en chauffant avec du soufre et des sulfures alcalins la dinitrochloro-oxydiphénylamine présentant la constitution suivante :

AzO^2 — C_6H_3(AzO^2) — AzH — C_6H_3(Cl)(OH)

Elle est insoluble dans l'alcool; dans l'eau additionnée de sulfure alcalin elle se dissout avec une intense coloration vert-bleu qui tourne au brun-violet sous l'action de la soude caustique; de sa solution aqueuse le sel la précipite sous forme de poudre vert-noire. Elle se dissout avec une coloration vert-brunâtre dans l'acide sulfurique concentré, sous l'influence de la chaleur cette coloration passe au violet-noir. Elle se dissout également dans l'acide sulfurique à 23 % d'anhydride, ces solutions sulfuriques donnent des précipités violet-noir par addition d'eau glacée. Elle peut être réduite par le zinc et la soude caustique. Elle teint en noir-vert d'une grande solidité le coton non mordancé.

Matière colorante sulfurée bleu-noir, Badische Anilin et Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 678453. — 6 février. — 1er mai 1900.)

Cette matière colorante est le résultat de l'action d'un mélange de soufre et de sulfure de sodium sur l'acide dinitrodiparahydroxy-diphénylmétaphénylènediaminedicarboxylique. Sa solution dans l'eau est bleu-vert. Elle teint le coton non mordancé en bleu-noir dont ni la solidité ni la teinte ne sont altérées par traitement aux sels de cuivre et de chrome.

Matière colorante sulfurée vert-noir, Badische Anilin et Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 648754. — 6 février. — 1er mai 1900.)

On obtient cette matière colorante en traitant par un mélange de soufre et de sulfure de sodium l'acide dinitrodiparahydroxydiphénylmétaphénylènediaminedisulfonique.

Elle se dissout dans l'eau en vert et donne sur coton non mordancé des teintes vert-noir qui ne sont pas sensiblement altérées par traitement aux sels de cuivre et de chrome.

Matière colorante sulfurée noire, Badische Anilin et Soda Fabrik, à Ludwigshafen.

Cette matière colorante prend naissance lorsqu'on traite par un mélange de soufre et de sulfure de sodium la dinitrodiparahydroxydiphénylmétaphénylènediamine.

Elle se dissout dans l'eau en formant une solution bleu-foncé. Elle teint en noir intense le coton non mordancé, cette teinte n'est pas sensiblement affectée par traitement aux sels de chrome et de cuivre.

Procédé de préparation d'une matière colorante noire sulfurée, Farbwerke, autrefois Meister Lucius et Bruning, à Hœchst. — (Br. américain 649218. — 24 janvier. — 8 mai.)

La matière colorante intermédiaire obtenue dans la préparation de la naphtazarine est chauffée avec des sulfures alcalins il se forme ainsi une matière colorante soluble dans l'eau, dans les alcalis caustiques ou les carbonates alcalins avec une coloration bleue, elle teint directement le coton en bleu, cette coloration passe au noir par traitement subséquent au sulfate de cuivre.

Diamidonaphtol, A. Weinberg, à Francfort s/M. — (Br. américain 651061. — 29 janvier. — 5 juin 1900.)

Le diamidonaphtol objet de ce brevet a pour constitution AzH^2, AzH^2, OH = 2, 8, 7, il cristallise en feuillets brillants fusibles à 220° C. en se décomposant ; le chlorhydrate est très soluble dans l'eau froide, il est susceptible de teindre la laine en brun.

Matière colorante sulfurée brun-noir, Badische Anilin et Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 650326. — 16 mars. — 22 mai 1900.)

Cette matière colorante s'obtient en traitant par le soufre et le sulfure de sodium la nitroorthopara dihydroxy-diphénylmétaphénylène diamine. Elle se dissout dans l'eau avec une coloration violet foncé, elle est reprécipitée de cette solution par l'acide chlorhydrique sous forme de flocons violets. Sur le coton non mordancé elle donne des teintes brun noir qui se foncent un peu sous l'action des bichromates ou du peroxyde de sodium.

Matière colorante sulfurée noire, Badische Anilin et Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 650327. — 16 mars. — 22 mai 1900.)

Cette matière colorante est obtenue en traitant par le soufre et le sulfure de sodium la dinitro amidoparaoxydiphénylamine. Elle se dissout dans l'eau avec une coloration vert bleu, de cette solution l'acide chlorhydrique précipite des flocons jaune brun. Elle teint en noir le coton non mordancé, la coloration n'est pas sensiblement changée par traitement soit au bichromate, soit au sulfate de cuivre ou au peroxyde de sodium.

Procédé de préparation d'aldéhyde orthonitrobenzoïque et d'acide o-nitrobenzoïque par oxydation de l'o-nitrotoluène, Max Mandt et R. Holdmann, à Ludwigshafen, rep. Badische Anilin et Soda Fabrik. — (Br. américain 650332. — 6 février. — 22 mai 1900.)

L'o-nitrotoluène n'est pas oxydé dans le noyau benzénique lorsqu'on le traite à une température de 140 à 165° et à une pression n'excédant pas 10 atmosphères par un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique dilué, renfermant de 35 à 48 % SO^4H^2.

On peut aussi opérer de 135 à 145° avec de l'acide sulfurique renfermant de 62 à 78 % SO^4H^2.

Matière colorante azoïque pour laques, Badische Anilin et Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 650757. — 10 janvier. — 29 mai 1900.)

La matière colorante qui se forme en combinant le diazo de l'acide 2-naphtylamine 1-sulfonique avec le β naphtol donne des sels de calcium, de baryum, de plomb et d'alumine à peu près insolubles dans l'eau bouillante. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration violette. Réduite par le chlorure stanneux elle donne un acide sulfoconjugé qui se transforme en β-naphtylamine par ébullition avec les acides.

Procédé de préparation de matières colorantes teignant le coton en vert olive, Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 653670. — 31 octobre 1899. — 17 juillet 1900.)

On obtient ces nouvelles matières colorantes en mélangeant à une température de 90 à 100° C. une solution alcaline de sulfures avec un dérivé méthylé de l'amidodinitrophénylamine ayant pour formule générale le schéma suivant dans lequel R représente un atome d'hydrogène remplaçable par un groupe méthylique puis en portant ensuite ce mélange à une température élevée.

$$\begin{matrix} R \\ CH^3 \end{matrix} \rangle Az - C^6H^4AzH - C_6H_3(AzO^2)(AzO^2)$$

Ces matières colorantes, et en particulier celle obtenue au moyen de la diméthylparamidodinitrodiphénylamine, se présentent sous la forme de poudres noirâtres solubles dans l'eau, les sulfures alcalins, les solutions de carbonate de soude, d'ammoniaque ou de soude caustique avec une coloration variant du jaune vert au vert olive. A chaud et en bain renfermant des sulfures alcalins et du sel marin elles teignent le coton non mordancé en vert olive très résistant.

Matière colorante monoazoïque bleue, Badische Anilin et Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 654064. — 3 avril. — 17 juillet 1900.)

Cette matière colorante résulte de la combinaison du dérivé diazoïque de l'acide sulfonitroamidophénol (AzO^2 : OH : AzH^2 : SO^3H = 1, 2, 3, 5) avec le sel de soude de l'acide 1, 5, 7-amidonaphtolsulfonique. Elle se présente sous la forme d'une poudre noirâtre, elle se dissout en bleu violet dans l'eau, cette coloration tourne au rouge par addition d'acide chlorhydrique ; elle teint en bleu la laine non mordancée, sous l'influence du bichromate de potassium, cette teinte passe au vert puis au noir.

Matière colorante monoazoïque bleu-violet, Badische Anilin et Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 654065. — 3 avril. — 17 juillet 1900.)

On obtient cette matière colorante en substituant dans le brevet ci-dessus l'acide 2, 8, 6-amidonaphtolsulfonique à l'acide 1, 5, 7. Elle se dissout dans l'eau en bleu violet, cette coloration passe au jaune rouge sous l'influence de l'acide chlorhydrique ; les teintes bleu violet qu'elle donne sur laine non mordancée, passent au noir sous l'influence du bichromate.

Procédé de préparation d'une matière colorante dérivée de la naphtoquinone, Chemische Fabrik von Heyden, à Radebeul. — (Br. américain 653492. — 5 mars. — 10 juillet 1900.)

Ce procédé consiste à chauffer avec de l'acide sulfurique ou avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide borique des substances renfermant de la β-naphtoquinone.

La matière colorante se présente sous la forme d'une pâte rouge violacée, elle est légèrement soluble dans l'eau, elle donne une coloration bleu noir à une solution de bicarbonate de soude, une coloration bleu verdâtre à une solution de carbonate de soude et une coloration verte à une solution de soude caustique. Dans l'acide sulfurique concentré elle se dissout avec une coloration bleu noir.

Elle teint la laine non mordancée en noir verdâtre, et en noir plus ou moins intense, la laine chromée ainsi que toutes les fibres mordancées à l'alumine, au fer ou à l'étain.

Procédé de préparation de matières colorantes noires sulfurées, Ashworth et J. Bürger, à Bury. — (Br. américain 653277. — 8 mai 1899. — 10 juillet 1900.)

On obtient des matières colorantes teignant, en bain alcalin, le coton en brun ou noir lorsqu'on chauffe aux environs de 180° un mélange de soufre, d'alcalis et du produit obtenu par l'action des nitrosophénols sur les phénols en solution sulfurique.

Matières colorantes sulfurées brunes, Ashworth et J. Bürger, à Bury. — (Br. américain 653278. — 8 mai 1899. — 10 juillet 1900.)

Ces matières colorantes sont obtenues par le procédé faisant l'objet du brevet ci-dessus. Leurs sels alcalins sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther, légèrement solubles dans l'alcool chaud. La matière colorante précipitée de ses sels alcalins par l'acide chlorhydrique est insoluble dans l'eau.

Matière colorante bleu vert de la série des oxazines, Badische Anilin et Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 664087. — 23 avril. — 17 juillet 1900.)

Cette matière colorante peut être obtenue en chauffant en présence d'agents de réduction la solution d'un nitrosoalcoylmétaamidophénol. Elle se dissout dans l'eau avec des colorations variant du bleu au bleu violet, ces colorations passent au vert brillant par addition d'acide chlorhydrique ; sur fibres mordancées au chrome, elle donne des teintes bleu-vert.

Matière colorante anthracénique, Badische Anilin et Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 654505. — 9 janvier. — 24 juillet 1900.)

Le point de départ est une matière colorante bleu vert, dérivée de l'anthracène. Cette substance, sur laquelle aucune autre indication n'est fournie, est chauffée à haute température et sous pression avec de l'ammoniaque et un autre alcali caustique.

Le nouveau colorant formé donne sur la laine chromée des teintes vert bleu solides au foulage. Il se dissout avec une coloration jaune rouge dans l'acide sulfurique concentré.

Matière colorante dérivée du bleu d'anthracène, Badische Anilin et Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 654506. — 9 janvier. — 24 juillet 1900.)

Cette matière colorante est obtenue, comme la précédente, en chauffant à haute température un bleu d'anthracène avec un alcali caustique.

Le nouveau colorant formé donne sur la laine mordancée au chrome des teintes bleues très solides au foulage. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré en donnant des colorations variant du rouge de Bordeaux au violet.

Matières colorantes azoïques noires, The Levinstein limited, à Londres. — (Br. américain 654158 et 654159. — 17 janvier. — 24 juillet 1900.)

Ces matières colorantes s'obtiennent en diazotant l'acétylparamidobenzène-azo α-amidonaphtaline, combinant le diazo obtenu soit avec l'acide naphtoldisulfonique R, soit avec l'acide de Schaeffer, puis saponifiant pour détacher le groupe acétyle.

Ces matières colorantes sont solubles dans l'eau et dans l'alcool, dans l'acide sulfurique concentré elles se dissolvent avec une coloration verdâtre qui passe au rouge par dilution. En bain acide ou en bain salé neutre, elles teignent la laine en noir.

Procédé de fabrication d'une matière colorante basique, bleu, Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 649727. — 28 février 1899. — 15 mai 1900.)

Cette nouvelle safranine est obtenue en faisant réagir une molécule de β-naphtol sur deux molécules de safranine asymétrique dialcoylée et diazotée.

La matière colorante obtenue est une poudre brun violacé, se dissolvant dans l'eau et l'alcool avec une coloration violet bleu et en vert dans l'acide sulfurique concentré, insoluble dans l'éther et le benzène, la solution aqueuse additionnée d'alcalis tourne au vert bleu.

Matière colorante basique bleue, Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 649728. — 28 février 1899. — 15 mai 1900.)

Le procédé d'obtention est celui décrit ci-dessus, on opère avec le diazo d'une safranine non alcoylée. La matière colorante possède des propriétés très semblables à celles de la matière colorante obtenue avec les safranines alcoylées.

Matière colorante brune sulfurée, Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 650292. — 13 mars. — 22 mai 1900.)

Cette matière colorante s'obtient en traitant par le soufre et les sulfures alcalins l'acide parahydroxytrinitrodiphénylaminemétasulfonique. Elle se présente sous la forme d'une poudre noirâtre soluble dans l'eau avec une coloration violet-brun, de cette solution l'acide chlorhydrique la reprécipite sous forme de flocons bruns. Elle teint le coton non mordancé en brun, par traitement au moyen d'une solution acétique de sulfate de cuivre cette coloration devient très foncée.

Matière colorante noire sulfurée, Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 650293. — 13 mars — 22 mai 1900.)

Cette matière colorante est obtenue en traitant par le soufre et un sulfure alcalin un dérivé de la diphénylamine.

Elle est soluble dans l'eau avec une coloration bleu-vert, de cette solution elle est précipitée par le sel en flocons vert-bleu, elle teint le coton non mordancé en vert-noir résistant très bien aux acides, aux alcalis et au savon. Cette teinte passe au noir bleuâtre sous l'influence du bichromate et de l'acide sulfurique, elle résiste alors très bien au chlore et à l'acide sulfureux.

Matière colorante bleue dérivée de l'anthraquinone et procédé de fabrication, Farben Fabrik, à Elberfeld. — (Br. américain 654294. — 2 janvier — 24 juillet 1900.)

Cette matière colorante est obtenue en chauffant le dérivé dibromé de l'alphamonoamidoanthraquinone possédant la formule :

AzH^2

CO

CO

avec de la paratoluidine et transformant en acide sulfonique le produit de condensation obtenu.

Elle se présente sous la forme d'une poudre foncée difficilement soluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans l'ammoniaque avec une coloration bleue, légèrement soluble dans l'acide chlorhydrique avec une coloration rouge jaunâtre. Dans l'acide sulfurique à 66° B. elle se dissout avec une coloration bleue, une addition de glace produit daus cette solution un précipité bleu. Elle teint en bleu solide la laine non mordancée ou chromée.

Matières colorantes vertes dérivées de l'anthraquinone et procédé de préparation, Farben Fabrik, à Elberfeld. — (Br. américafn 654295. — 2 janvier — 24 juillet 1900.)

Ces matières colorantes se préparent de la même façon que celle faisant l'objet du précédent brevet. On prend seulement des alphylmonoamidoanthraquinone de la formule générale :

AzHR

CO

CO

dans laquelle R représente un radical aromatique.

Le dérivé dibromé est chauffé avec une amine aromatique et le produit de condensation obtenu, transformé en acide sulfonique. Ces matières colorantes se dissolvent avec une coloration verte dans l'eau et l'ammoniaque et donnent sur la laine chromée ou non mordancée des teintes vertes solides.

Celle obtenue au moyen de la p-toluidine et de l'α-amido p-toluidineanthraquinone est soluble en bleu-vert dans l'ammoniaque, difficilement soluble dans l'alcool. Dans l'acide sulfurique à 66° B. elle se dissout en donnant une solution verte dans laquelle une addition de glace forme un précipité vert. Elle donne sur laine des teintes vertes solides.

Procédé de fabrication d'une matière colorante sulfurée dérivée de la naphtazarine, Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 651122. — 5 avril — 5 juin 1900.)

On chauffe de la naphtazarine avec des polysulfures alcalins et on ajoute du chlorure de zinc. La matière colorante obtenue se présente sous la forme d'une poudre gris-bleu, soluble dans l'eau avec une coloration variant du rouge violacé au bleu. Elle teint directement le coton en rouge violet, cette teinte passe au noir par traitement aux sels de cuivre.

Procédé de préparation de dérivés indoxyliques, Badische Anilin und soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 651453. — 10 avril — 12 juin 1900.)

Ce procédé consiste à combiner avec un radical acide un éther dialcoylé de l'acide phénylglycolorthocarboxylique puis à convertir le produit obtenu en dérivé indoxylique par traitement au moyen d'un agent de condensation approprié.

Procédé de préparation d'une matière colorante bleu trisazoïque, Fabrique de Produits Chimiques, autrefois Sandoz, à Bâle. — (Br. américain 652456. — 26 juin 1900.)

Ce procédé consiste à combiner en solution alcaline une molécule d'une paradiamine tétrazotisée avec une molécule d'une matière colorante monoazoïque résultant de la combinaison d'une molécule de diazodichlorobenzène avec une molécule d'acide 1-8 amidonaphtol 3-6 disulfonique et copulant le produit intermédiaire ainsi obtenu avec une molécule d'un acide amidonaphtolsulfonique.

Les matières colorantes ainsi obtenues se présentent sous la forme de poudres foncées à reflets bronzés, solubles dans l'eau, l'alcool méthylique et l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleue, par réduction au moyen du zinc en poudre, en solution alcaline elles donnent de la chloraniline.

Elles teignent en bleu le coton non mordancé.

Nouvelle matière colorante bleue. FARBENFABRIKEN, à Elberfeld. — (Br. américain 656730. — 25 août 1899. — 28 août 1900.)

Cette matière colorante se forme lorsqu'on chauffe avec du chlorure stanneux et de l'acide chlorhydrique, l'acide monobromodinitrochrysazinemonosulfonique.

La matière colorante constituée par le dérivé diamidé qui a pris naissance est une poudre bleu foncé facilement soluble dans l'eau chaude, se dissolvant avec une coloration bleu pur dans les alcalis étendus. Elle se dissout en jaune dans l'acide sulfurique concentré, cette coloration passe au rouge pâle par addition d'acide borique.

Elle teint en bleu brillant la laine non mordancée et donne sur laine chrômée des teintes bleu vert brillantes et solides.

Procédé de préparation des matières colorantes violettes. FARBENFABRIKEN, à Elberfeld. — (Br. américain 656631. — 15 juin 1899. — 28 août 1900.)

On obtient des matières colorantes, teignant en violet le coton non mordancé en faisant réagir, à une température élevée, sur un acide 1-8 dioxynaphtalènesulfonique, un sulfure alcalin et du zinc ou un corps en renfermant.

En chauffant à une température élevée un mélange d'acide 1-8 dioxynaphtalène 2-4 disulfonique de sulfure alcalin et de chlorure de zinc on obtient une masse noirâtre presque entièrement soluble dans l'eau chaude, ou dans une lessive alcaline chaude et diluée.

Les acide minéraux précipitent cette matière colorante de sa solution aqueuse en produisant un dégagement d'hydrogène sulfuré. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré 166° Bé avec une coloration violet-rouge. En bain alcalin salé elle donne sur coton non mordancé des teintes bleu-violet qui résistent bien à l'action des alcalis et suffisamment à l'action de la lumière.

Procédé de préparation d'une matière colorante jaune. FARBWERKE autrefois MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Höchst s/M. — (Br. américain 656857. — 23 juin. — 28 août 1900.)

On obtient une matière colorante jaune en combinant une molécule d'une primuline diazotée et sulfonée avec une molécule de 1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone.

Cette matière colorante se présente sous la forme d'une poudre jaune brun, facilement soluble dans l'eau chaude, difficilement soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, le pétrole et le benzène. Par addition d'acide minéral, elle se sépare de sa solution aqueuse sous forme d'une masse gélatineuse. Elle se dissout avec une coloration jaune dans l'acide sulfurique concentré et teint en jaune pur le coton non mordancé.

Procédé de préparation d'une matière colorante orange. Les mêmes, mêmes dates. — (Br. américain 656856.)

On combine une molécule d'un acide diazoprimulinesulfonique avec une molécule d'acide 1-parasulfophényl 5-pyrazolone 3-carbonique.

La matière colorante obtenue est une poudre orangé rouge facilement soluble dans l'eau froide, à peu près insoluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, le pétrole et la benzène. Soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration jaune rougeâtre. Par addition d'un acide minéral, elle se sépare, sous forme de flocons jaunes, de sa solution aqueuse. En bain neutre ou alcalin elle teint en orangé le coton non mordancé.

Matière colorante azoïque jaune. FARBWERKE autrefois MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Höchst s/M. (Br. américain 656859. — 23 juin. — 28 août 1900.)

Cette matière colorante se forme lorsqu'on fait réagir un acide diazoprimuline sulfonique sur la 1 parasulfophényl-3-méthyl-5-pyrazolone. C'est une poudre jaune orangé facilement soluble dans l'eau, difficilement dans l'alcool, insoluble dans le benzène, le pétrole et l'éther. De sa solution aqueuse, les acides minéraux la précipitent sous forme de flocons jaunes En bain neutre ou alcalin elle teint en jaune le coton non mordancé.

Procédé de préparation d'une matière colorante bleue. FARBENFABRIKEN, à Elberfeld. — (Br. américain 656668. — 15 août 1899. — 28 août 1900.)

On obtient un nouveau dérivé benzylé en chauffant un mélange de chlorure de benzyle et d'une solution aqueuse d'acide diamidoanthrarufinedisulfonique.

La matière colorante isolée se présente sous la forme d'une poudre bleue se dissolvant dans l'eau en donnant une coloration bleue, de cette solution l'acide chlorhydrique concentré précipite la matière corante sans cependant altérer la coloration bleue de la solution. Elle est facilement soluble dans l'alcool. L'acide sulfurique le dissout avec une coloration jaune qui passe au vert par addition d'acide borique. Elle teint en bleu la laine non mordancée et en bleu vert la laine mordancée au chrome.

Procédé de préparation d'un bleu de chrysazine. FARBENFABRIKEN, à Elberfeld. — (Br. américain 656669. — 15 août 1899. — 28 août 1900.)

Cette matière colorante se forme lorsqu'on chauffe avec du chlorure de benzyle, une solution aqueuse d'acide diamidochrysazinedisulfonique. A l'état sec elle se présente sous la forme d'une poudre bleue, soluble dans l'eau avec une coloration bleue, l'acide chlorhydrique concentré précipite la matière colorante de sa solution aqueuse Elle est soluble en bleu dans les lessives caustiques étendues. L'acide sulfurique concentré la dissout avec une coloration jaune qui passe au jaune rouge par addition d'acide borique. En bain acide, elle teint en bleu pour la laine non mordancée. Sur la laine chromée elle donne des teintes vert bleu.

Nouvelle matière colorante bleue. FARBENFABRIKEN, à Elberfeld. — (Br. américain 656670. — 25 août 1899. — 28 août 1900.)

Cette matière colorante s'obtient en chauffant l'acide monobromodinitroanthrarufinemonosulfonique avec de l'acide chlorhydrique et du chlorure stanneux. Elle se présente sous la forme d'une poudre

bleu-foncé difficilement soluble dans l'eau, se dissolvant dans les lessives caustiques étendues avec une coloration variant du bleu au vert. Dans l'acide sulfurique concentré elle se dissout avec une coloration jaune qui tourne au rouge puis au bleu par addition d'acide borique. Elle teint en bleu pour la laine non mordancée et donne sur laine chromée des teintes bleu-vert brillantes et solides.

Matières colorantes tétrazoïques bleues. FARBENFABRIKEN. à Elberfeld. — (Br. américain 656619. — 4 décembre 1899. — 28 août 1900.)

On combine d'abord une molécule d'une paradiamine-tétrazotisée avec une molécule d'un acide α-naphtol disulfonique, puis ce produit intermédiaire obtenu est combiné à une molécule de 2-7 amidonaphtol.

Ces matières colorantes sont les sels alcalins des acides ayant pour formule générale :

$$P\left\langle\begin{array}{l} Az = Az - C^{10}H^4\left\langle\begin{array}{l}OH\\SO^3H\\SO^3H\end{array}\right. \\ Az = Az - C^{10}H^4\left\langle\begin{array}{l}AzH^2\\OH\end{array}\right.\end{array}\right.$$

dans laquelle P représente un radical benzidinique Elles se dissolvent dans l'eau en donnant des colorations variant du rouge-violet au bleu, elles sont rediazotables sur la fibre et donnent sur coton des teintes vives variant du rouge-violet au bleu.

Les sels alcalins de l'acide :

$$\begin{array}{l} CH^3OC^6H^3 - Az = Az - C^{10}H^4\left\langle\begin{array}{ll}OH & (1)\\SO^3H & (3)\\SO^3H & (6)\end{array}\right. \\ \quad | \\ CH^3OC^6H^3 - Az = Az - C^{10}H^5\left\langle\begin{array}{ll}AzH^2 & (2)\\OH & (7)\end{array}\right.\end{array}$$

se présentent sous la forme de poudres à reflets bronzés facilement solubles dans l'eau avec une coloration bleu-violet, se dissolvant dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration vert-bleuâtre tournant au bleu foncé par addition d'une petite quantité de glace ; soluble dans l'alcool et dans l'ammoniaque. Sur coton non mordané ils donnent des teintes bleues.

Nouvelle matière colorante bleu-rouge. FARBENFABRIKEN, à Elberfeld. — (Br. américain 656620. — 4 avril. — 24 août 1900.)

Cette matière colorante est le sel alcalin d'un acide ayant pour formule :

[Formule développée : deux noyaux naphtaléniques portant chacun SO³H et OH, reliés par AzH ; C⁶H³ (CH³)² Az = Az — (à gauche) ; — Az = Az — C⁶H³ (CH³)² (à droite)]

$$C^6H^3(CH^3)^2Az = Az - C^{10}H^4(SO^3H)(OH) - AzH - C^{10}H^4(SO^3H)(OH) - Az = Az - C^6H^3(CH^3)^2$$

c'est une poudre brune à reflets métalliques soluble dans l'eau avec une coloration rouge-bleuâtre.

Dans l'acide sulfurique concentré elle se dissout avec une coloration bleue qui passe au rouge-violacé par addition d'un peu de glace, soluble dans l'alcool et l'ammoniaque. En bain alcalin elle donne sur coton non mordancé des teintes rouge-bleu solides.

Procédé de préparation d'une matière colorante azoïque. FARBENFABRIKEN, à Elberfeld. — (Br. américain 656611. — 4 avril. — 28 août 1900.)

Ce procédé consiste à combiner deux molécules d'un dérivé diazoïque quelconque avec l'acide disulfonique ayant pour formule :

$$C^{10}H^5(SO^3H)(OH) - AzH - C^6H^3(SO^3H)(OH)$$

Lorsque le diazo employé est le chlorure de diazobenzène on obtient une matière colorante représentée à l'état d'acide libre par la formule :

$$C^6H^5Az = Az - C^{10}H^4(SO^3H)(OH) - AzH - C^6H^2(SO^3H)(OH) - Az = Az\,C^6H^5$$

Elle se présente sous la forme d'une poudre brune à reflets métalliques se dissolvant dans l'eau avec une coloration rouge, soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleue, tournant au bleu rouge par addition d'une petite quantité de glace, soluble dans l'alcool et l'ammoniaque. En bain alcalin elle teint le coton en rouge solide

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par MM. Gerber et Jandrier

MÉTALLURGIE. — MÉTAUX

Perfectionnements au traitement des minerais de zinc et de plomb sulfurés peu fusibles. W. R. Hutton, à Glasgow. — (Br. anglais 2712, du 7 février 1899.)

Le minerai broyé est mélangé avec une proportion convenable de nitrate de sodium en poudre ou mouillé avec une solution de nitrate et fortement calciné. Les vapeurs métalliques qui se dégagent du fourneau se transforment aussitôt en sulfates qui sont recueillis dans un appareil à condensation à eau.

Procédé pour l'attaque des minerais sulfurés. Chemische Fabrik Rhenania, à Aix-La-Chapelle. — (Br. anglais 3575, du 17 février 1899.)

Les minerais de zinc sulfurés, finement moulus, sont chauffés doucement dans un creuset avec de l'acide sulfurique concentré. La masse pâteuse est étalée et fréquemment ringardée sur la sole d'un moufle attenant, où elle subit l'action d'une température de 400-600° jusqu'à cessation de tout dégagement de gaz. L'anhydride sulfureux dégagé, aussi bien du creuset que du moufle, est recueilli et utilisé selon convenances.

En reprenant le produit de la calcination sulfurique par l'eau, on dissout le sulfate de zinc d'où l'on déplace le métal, par exemple par électrolyse, ou que l'on utilise de toute autre manière.

Le résidu contient le sulfate de plomb avec la gangue ; on le traite, selon les procédés connus, pour séparation de plomb métallique ou de sels de plomb.

ELECTROTECHNIQUE

Préparation d'une masse peu fusible au moyen de l'asphalte. Vereinigte Elektricitæts Actien Gesellschaft, à Vienne. — (Br. allemand 110302, du 11 juillet 1899.)

En soumettant l'asphalte ordinaire à la distillation sèche et interrompant l'action du feu avant la carbonisation, on obtient des brais peu fusibles. Avec l'asphalte ordinaire de la Trinité, par exemple, en séparant 10 % de composés volatils, on aboutit à une masse qui ne fond que vers 180°, utilisable comme isolant.

Procédé de traitement électrolytique de composés non électrolytes. C. F. Bœhringer et fils, à Waldhof près Mannheim. — (Br. allemand 109051, du 4 octobre 1898.)

Le procédé a pour objet le traitement par électrolyse de corps par eux-mêmes non conducteurs, en particulier de composés organiques comme le nitrobenzène par exemple.

On fait absorber ces corps, éventuellement avec compression, par des conducteurs poreux de première classe, comme le charbon, et emploie ces charbons comme cathodes. En raison de l'état d'extrême division du composé non conducteur, l'hydrogène dégagé au contact de la cathode agit énergiquement sur lui, réduisant, dans l'exemple choisi, le nitrobenzène en aniline.

Procédé de préparation de résistances ou de corps calorifiques pour amorcer des corps incandescents au moyen de conducteurs de deuxième classe. Allgemeine Elektricitæts Gesellschaft, à Berlin. — (Br. 109069, du 5 avril 1899.)

Pour préparer des résistances ou des corps calorifiques, on forme des baguettes cylindriques ou prismatiques, rubans, fils, etc., avec des oxydes métalliques non-conducteurs à la température ordinaire comme les oxydes de fer, manganèse, nickel, cobalt, chrome, zinc et titane, seuls ou en mélange entre eux. Ces corps sont calcinés fortement ; ils éprouvent un retrait considérable et deviennent conducteurs déjà à la température ordinaire.

Electrodes pour la fabrication du carbure de calcium. R. Trost, à Ober-Rohrdorf, Suisse et G. Braud, à Leipzig. — (Br. allemand 110442, du 26 avril 1899.)

Les électrodes consistent en agglomérés formés de couches successives de chaux et de charbons disposées dans le sens du courant. On obtient ainsi des électrodes de bonne conductibilité, avec un minimum de perte de chaleur par rayonnement ; comme elles sont constituées par le mélange générateur du carbure lui-même, on économise de ce fait la dépense d'électrodes spéciales.

Perfectionnement à la fabrication des résistances calorifiques pour fours électriques. (Br. allemand 110614, du 15 juillet 1898.)

Pour augmenter la surface et par suite le contact avec les objets à échauffer au four électrique l'auteur emploie des résistances en charbon, formé en longues bandes ou rubans, larges et peu épais, éventuellement percés de trous.

Procédé de traitement des masses épuisées des accumulateurs électriques. Accumulatoren und Elektricitaetswerk-Actien-Gesellschaft, anciennement W. A. Bœse et Cie, à Berlin. — (Br. 111912, du 18 mars 1899.)

Le procédé a pour objet de remettre les résidus de plaques d'accumulateurs, après séparation des composés organiques employés comme liant, sous forme de litharge ou minium plus appropriés pour

la fabrication d'accumulateurs que les oxydes de plomb du commerce. A cet effet, on débarrasse d'abord les résidus de tout acide sulfurique libre en les lessivant durant longtemps à l'eau courante. On les sèche et les pulvérise alors, puis les met à digérer avec une lessive de carbonate de sodium pour transformer en carbonate basique extrêmement fin le sulfate de plomb en cristaux durs et grenus. On sèche, puis calcine doucement, de manière à brûler toutes les substances organiques sans atteindre la température de fusion du mélange de plomb métallique et d'oxydes qui existe à un moment donné.

Le produit se prête avantageusement à la fabrication des plaques d'accumulateurs auxquelles on demande une forte capacité spécifique.

Procédé pour recouvrir les électrodes d'accumulateurs d'une couche adhérente de peroxyde de plomb. H. Beckmann, à Witten-s/Ruhr. — (Br. allemand 110228, du 20 mai 1899.)

L'électrode en plomb est employée comme rhéophore positif, dans une solution d'acide sulfureux libre. On emploie soit de l'eau saturée de gaz sulfureux que l'on recharge continuellement, soit une solution obtenue en traitant par un acide un sel comme le bisulfite, un sulfite ou de préférence de l'hyposulfite.

Appareil pour la décomposition électrolytique de l'eau. O. Schmidt, à Zurich. — (Br. allemand 111131, du 13 juin 1899.)

Appareil pour la fabrication électrolytique de l'oxygène et de l'hydrogène. Cet appareil se compose d'éléments assez semblables à ceux d'un filtre presse et maintenus par un procédé analogue.

Préparation de diaphragmes électrodes pour appareils électrolyseurs destinés à la décomposition des chlorures alcalins. J. Hargreaves, à Farnworth-in-Widnes (Lancaster). — (Br. allemand 111289, du 20 octobre 1898.)

Ces diaphragmes sont formés de couches de substances diverses se suivant dans un ordre tel que la plaque soit d'un côté très dense et peu perméable, de l'autre côté au contraire poreuse.

Appareil pour la fabrication électrolytique de liquides de blanchiment. W. Stelzer, à « Colonie Grunewald », près Berlin. — (Br. allemand 111574, du 19 janvier 1899.)

Masse de remplissage pour accumulateurs. C. Hoffmann Knudsen, à Copenhague. — (Br. danois 3016, du 12 juillet 1899. (*Chem. Ztg.*).

Tous les agglomérés employés jusqu'ici à la fabrication de plaques d'accumulateurs se désagrègent par les secousses d'un véhicule, même courant sur rails. Cette circonstance les met plus ou moins vite hors d'usage.

L'auteur emploie pour empâter la litharge ou le minium quantité suffisante d'une mixture contenant :

Glycérine	100 grammes.
Cachou	5 »
Spermacéti	5 »

On malaxe soigneusement. Le cadre de plomb destiné à recevoir la préparation est disposé sur un marbre ; on le remplit avec la pâte ci-dessus, recouvre d'une seconde plaque et soumet à forte pression jusqu'à ce que la masse soit entièrement sèche.

PRODUITS CHIMIQUES

Perfectionnement à l'appareil de concentration de l'acide sulfurique, décrit dans le brevet 83540 (addition au dit brevet). G. Krell, à Bruchhausen, près Husten. — (Br. allemand 108532, du 20 avril 1899.)

Le brevet 83540 décrit un appareil et un procédé de concentration de l'acide sulfurique qui consistent essentiellement à faire couler l'acide en mince filet à travers un tube légèrement incliné, en matière convenable, noyé dans un bain de plomb fondu.

Dans l'application on a trouvé des difficultés à obtenir l'étanchéité aux points de pénétration et de sortie du tube d'évaporation dans le bain du métal fondu.

Le présent brevet offre une solution élégante de cette difficulté. L'auge en fonte servant de bain est prolongée sur les faces planes opposées par deux gouttières à doubles parois où circule de l'eau froide. Le tuyau d'évaporation repose dans ces deux gouttières qui sont remplies de plomb. Le métal y est maintenu solide sur une certaine longueur par la circulation d'eau froide et forme ainsi le meilleur joint au plomb fondu dans l'auge intérieure.

Nouveau procédé pour la caustification des alcalis. D. Peniakof, à Selzaete (Belgique). — (Br. allemand 108835, du 6 octobre 1897.)

Le nouveau procédé emploie l'aluminate de calcium comme agent intermédiaire de caustification. Traitée par ce produit dans un appareil à agitateur, chauffé à la vapeur, la lessive de carbonate alcalin devient aluminate alcalin tandis qu'il se dépose du carbonate de calcium :

$$CaOAl^2O^3 + Na^2CO^3 = CaCO^3 + Na^2OAl^2O^3.$$

La solution d'aluminate est à son tour traitée par la chaux caustique ; il vient :

$$Na^2OAl^2O^3 + Ca(OH)^2 = 2\,NaOH + CaOAl^2O^3.$$

On régénère dans cette seconde opération l'aluminate de calcium et obtient la lessive caustique que l'on évapore à point voulu.

Procédé de préparation de silicium métallique. B. Scheid, à Francfort-Bockenheim s/M. — (Br. allemand 108817, du 1er mars 1899.)

Lorsqu'on soumet à la température de l'arc voltaïque ou d'une autre source de chaleur suffisante un mélange de carbure de silicium (carborundum) et d'acide silicique, on obtient du silicium métallique :

$$2\,SiC + SiO^2 = 3\,Si + 2\,CO,$$

La silice peut être, en totalité ou partie, remplacée par un silicate acide ou neutre des alcalis, terres alcalines ou du fer, par exemple :

$$6\,SiC + Na^2Si^3O^7 + SiO^2 = Na^2SiO^3 + 6\,CO + 9\,Si$$
$$2\,SiC + 3\,Na^4SiO^4 = 2\,Na^6SiO^5 + 4\,CO + 6\,Si \text{ etc., etc.,}$$

Le silicium ainsi obtenu se présente en morceaux amorphes, durs, plus ou moins gros suivant les dimensions de l'appareil.

Appareil pour la concentration de liquides, en particulier de l'acide sulfurique (addition au brevet 104753). O. Guttmann, à Londres. — (Br. allemand 109247, du 25 décembre 1898.)

Nous ne pouvons que signaler ce brevet dont la description n'est pas possible sans le secours de plans détaillés.

Procédé de préparation d'acide sulfurique. A. Sébillot, à Paris. — (Br. allemand 109484, du 27 juillet 1898.)

Voir le brevet français, *Moniteur Scientifique*, 1899, p.

Procédé et appareil pour la fabrication du chlore au moyen du chlorure de magnésium. P. Naef, à New-York. — (Br. allemand 109662, du 22 mai 1898.)

Procédé et appareils offrent une solution relativement simple, en théorie, du problème de la décomposition de $MgCl^2$ par l'air chaud suivant l'équation :

$$MgCl^2 + O = MgO + Cl^2$$

Voir le brevet original pour les plans et détails, et attendre que l'appareil ait fait ses preuves !

Perfectionnement à la fabrication de la céruse. Th. C. Sanderson, à Brooklyn. — (Br. allemand 111820, du 24 décembre 1898.)

Pour mettre le blanc de plomb précipité sous forme commerciale,on procède en général à une dessiccation et à un broyage. Pour éviter les inconvénients inhérents à ces manipulations, on a malaxé la céruse en pâte avec un excès d'huile ; il reste alors souvent un peu d'eau dans la pâte, circonstance qui affecte assez sensiblement le pouvoir couvrant. Nous avons reconnu qu'à l'essoreuse on arrive à éliminer toute trace de l'eau de lavage ; bien plus, on peut se dispenser de laver la céruse précipitée et essorer le mélange d'huile et de pâte de céruse contenant encore son eau-mère ; celle-ci est totalement rejetée.

Procédé de préparation d'alcalis caustiques, de terres alcalines ou de leurs aluminates. F. Projahn, à Duisbourg. — (Br. allemand 112173, du 22 mars 1899.)

Pour préparer les alcalis caustiques, en dehors de la décomposition électrolytique des chlorures, on emploie pratiquement l'intermédiaire des carbonates. De même la fabrication des aluminates fait usage d'alcalis caustiques ou carbonatés,

Le présent procédé évite la transformation préalable du sulfate alcalin en carbonate et permet de préparer directement l'hydrate ou l'aluminate alcalin au moyen du sulfate. Il est basé sur l'action des métaux sur les sulfates à la chaleur rouge ; il se forme du sulfure métallique et la base du sulfate est mise en liberté sous forme d'oxyde.

Pour obtenir la soude caustique par exemple, on chauffe un mélange de sulfate de sodium et de fer en poudre ou en éponge. On a :

$$Na^2SO^4 + 3\,Fe = Na^2O + FeS + Fe^2O^3.$$

La réaction se déclare vers le rouge sombre ; elle se complète rapidement avec un notable dégagement de chaleur. On reprend par l'eau. Le résidu épuisé peut être grillé pour dégager le soufre qu'on recueille à l'état de gaz sulfureux. On le réduit ensuite pour remettre le fer à l'état actif. D'autres métaux que le fer peuvent être utilisés à la même fin.

Procédés d'extraction de cyanures et de ferrocyanures alcalins des liqueurs mères de la fabrication des ferrocyanures au moyen des masses d'épuration du gaz d'éclairage. J. Lindemann, à Bruxelles. — (Br. allemand 112217, du 6 mai 1899.)

Les liqueurs mères de la fabrication du ferrocyanure contiennent encore, à côté de petites quantités de ferrocyanure, des combinaisons carbonylferrocyanhydriques que l'on peut utiliser par le procédé suivant. On ajoute à la liqueur du perchlorure de fer qui précipite du carbonylferrocyanure violet avec le reste du ferrocyanure à l'état de bleu de Prusse. On recueille le précipité, le lave et le décompose par une solution d'alcali caustique ou carbonaté.

L'oxyde de fer déplacé est employé à préparer de nouveau perchlorure tandis que le mélange de ferrocyanure et carbonylferrocyanure, débarrassé maintenant de tous autres sels ou impuretés, est évaporé à siccité, puis calciné avec du sodium métallique On a :

(1) $$(CAz)^5Fe.\,CO.\,K^3 + Na^2 = 3\,KCAz + 2\,NaCAz + Fe + CO$$
(2) $$(CAz)^6\,FeK^4 + Na = 4\,KCAz + 2\,NaCAz + Fe.$$

Si c'est du ferrocyanure que l'on désire obtenir, on étend le résidu sec sur des tôles, le recouvre de

fer pulvérulent et l'expose à une calcination modérée. Le carbonylferrocyanure se décompose dans ces conditions en ferrocyanure et cyanure. Le fer transforme ce dernier en ferrocyanure et en même temps empêche l'oxydation et la formation de cyanate au contact de l'air, qu'il faut éviter autant que possible.

Après refroidissement, on lessive le produit et concentre à cristallisation la lessive de ferrocyanure alcalin.

Procédé de préparation de charbon au moyen d'acétylène ou de carbures métalliques. D. A. Frank, à Charlottenburg. — (Br. allemand 112416, du 18 mars 1899.)

En faisant passer à travers des tubes chauffés au rouge des mélanges d'acétylène et d'acide carbonique ou d'oxyde de carbone, ou encore en faisant détoner de pareils mélanges, sous pression, à l'aide de l'étincelle électrique, on obtient du carbone, suivant les équations :

$$C^2H^2 + CO = H^2O + 3\,C.$$
$$2\,C^2H^2 + CO^2 = 2\,H^2O + 5\,C.$$

Au lieu d'acétylène, on peut aussi employer des carbures métalliques sur lesquels on fait agir CO ou CO^2. Suivant la température, la durée de la réaction, le carbone se sépare à l'état plus ou moins compact ou cristallin. Il est dans tous les cas parfaitement exempt d'empyreumes goudronneux et fournit des encres d'impression magnifiques pour la gravure et de l'encre de Chine supérieure. On peut appliquer ces réactions à la cémentation du fer et pour obtenir des effets d'argent *oxydé* avec l'argent ou ses alliages. On enfermera par exemple des objets de bijouterie ou d'orfèvrerie d'argent dans un lit de poudre de carbure et soumettra le tout à l'action du gaz oxyde de carbone à une température d'environ 150-200° C.

Procédé de préparation de perchlorate d'ammonium. Dr A. Niolati, à Rome. — (Br. allemand 112682, du 10 juin 1899)

On prépare jusqu'ici le perchlorate d'ammonium au moyen du perchlorate de sodium. L'auteur obtient le même sel en partant du perchlorate de calcium également très soluble, dont on décompose la solution très concentrée par le chlorhydrate d'ammoniaque.

La liqueur mère de $CaCl^2$ est transformée à nouveau en perchlorate par oxydation électrolytique.

Au lieu de chlorure de calcium, on peut faire usage, dans le même but, de chlorure de magnésium.

Procédé de préparation de silicium cristallisé. Dr B. Scheid, à Francfort s/M. — (Br. allemand 112800, du 8 août 1899.)

Si l'on chauffe, d'après Moissan, au four électrique, du cristal de roche pulvérisé avec du charbon dans un cylindre en charbon fermé à l'une de ses extrémités, on obtient du silicium, mélangé à un excès de carbure de silicium (carborundum). La plus grande partie du silicium formé se volatilise d'ailleurs à la température élevée de la réaction.

On obtient du silicium à peu près pur, en mélangeant la silice et le charbon dans les proportions indiquées par l'équation :

$$SiO^2 + 2\,C = Si + 2\,CO$$

et ajoutant, comme fondant, un silicate acide, neutre ou basique d'alcali, de terre alcaline ou de terre, par exemple du verre soluble. On prendra par exemple :

Acide silicique pur	60	grammes.
Charbon pur	24	»
Silicate de sodium sec	3 à 18	»

La présence du silicate empêche la volatilisation du silicium, au moment où il prend naissance, et en même temps, empêche la formation du carbure de silicium.

Perfectionnement à la fabrication du cyanure de sodium. Deutsche Gold und Silber-Scheide-anstalt, anciennement Roessler, à Francfort s/M. — (Br. anglais 279, du 5 janvier 1899.)

Le perfectionnement qui fait l'objet du présent brevet repose sur l'observation que le cyanure de sodium possède un maximum de solubilité vers 33° C. et que la solubilité du carbonate de sodium dans les solutions de cyanure est d'autant plus réduite qu'on s'approche d'avantage de cette température.

D'après cela on obtient du cyanure de sodium presque exempt de carbonate, ou en contenant un minimum pratique de 5 %, en extrayant à 33° le produit brut de la préparation synthétique du cyanure par une quantité d'eau insuffisante pour dissoudre tout le cyanure. Une deuxième eau sert à enlever le reste du cyanure avec beaucoup de carbonate. Cette lessive sert à l'extraction première d'une opération suivante.

On peut aussi dissoudre la totalité du cyanure brut et en déplacer le carbonate par addition de cyanure de sodium d'une précédente opération.

Enfin il peut être avantageux d'évaporer les liqueurs jusqu'à ce que le cyanure ait acquis son maximum de solubilité.

La liqueur saturée obtenue par l'un ou l'autre de ces procédés est refroidie et abandonne par cristallisation environ 40 % du cyanure contenu sous forme de sel hydraté que l'on refond dans son eau de cristallisation et chauffe jusqu'à siccité.

D'autre part, lorsqu'on reçoit de l'acide cyanhydrique dans de la lessive concentrée de soude caustique à 33° C., il se sépare du cyanure sodique anhydre.

Perfectionnement au procédé de préparation de la céruse. A.-C.-J. Charlier, à Glasgow. — (Br. anglais 552, du 10 janvier 1899.)

Le perfectionnement consiste à fabriquer la céruse directement en partant du plomb métallique.

Celui-ci est fondu et traité par un courant de gaz carbonique humide. Le métal, bien agité, doit être maintenu à une température de 800° F. environ (444° C.). La céruse formée se volatilise (est entraînée ?) et recueillie dans des chambres de condensation. L'argent contenu se concentre dans le reste du métal qu'on coupelle ou traite par tout autre procédé convenable.

Procédé de préparation de borax et de nitrate d'ammonium. C. Bigot, à Hambourg. — (Br. anglais 862, du 13 janvier 1899.)

On mélange, en proportions moléculaires de l'acide borique, du nitrate de sodium et de l'ammoniaque, en employant, pour la dissolution, la plus petite quantité d'eau possible.

Le borax et le nitrate d'ammonium formés sont séparés par recristallisation méthodique.

Procédé de préparation de sels de titane. F. M. Spence, D. D. et H. Spence, à Manchester. — (Br. anglais 4183, du 25 février 1899.)

Les nouveaux sels de titane solubles dont le présent brevet revendique la fabrication ont pour formule générale :

$$TiO^2,\ 2SO^3,\ R^2O$$

où R représente un métal alcalin ou l'ammonium.

On emploie, comme minerai titanifère, le résidu de l'attaque de la bauxite dans la fabrication du sulfate d'aluminium. Ce sous-produit, ou tout autre contenant du titane sous un état convenable, est attaqué par 5 fois son poids de bisulfate ou pyrosulfate de sodium, potassium ou ammonium. Après refroidissement on reprend par l'acide sulfurique étendu, en maintenant la liqueur assez acide pour éviter la formation d'un corps insoluble. On filtre et concentre jusqu'à la densité de 1,4 à 110° ; par refroidissement on obtient les cristaux de la nouvelle combinaison. On la purifie par redissolution dans l'acide sulfurique étendu et recristallisation. Les liqueurs mères de la purification servant à la première lixiviation d'une opération suivante.

Les minerais titanifères comme le rutile, l'ilménite, etc., sont attaqués par le carbonate de sodium. Le produit de la fusion est repris par l'acide sulfurique.

Procédé de fabrication de l'acide acétique. H. Crell. (Privilège russe 2857, du 13 janvier 1898.) (*Chem. Ztg.*)

L'auteur traite la solution concentrée ou amenée à l'état pâteux, par de l'anhydride sulfureux. Cet agent de déplacement offre de multiples avantages sur ceux communément employés : l'acide sulfurique, qui, lorsqu'il est concentré, attaque et détruit une partie de l'acide acétique, et, plus étendu, donne de l'acide acétique trop dilué.

Il en est de même avec l'acide chlorhydrique. Ces acides laissent d'ailleurs, comme résidu, un produit de moindre valeur que le sulfite.

CÉRAMIQUE. — VERRE. — ÉMAUX. — COULEURS MINÉRALES

Procédé pour la préparation de couleurs émail donnant des nuances pourpres, rouge vif ou rosé sur le verre, la porcelaine ou autres matières analogues. R. Zsigmondy, à Iéna. — (Br. allemand 108681, du 18 novembre 1898.)

Les solutions de sulfure d'or, dans des résines ou essences, telles qu'on les rencontre dans le commerce pour l'obtention du doré sur porcelaine, etc., sont mélangées à des combinaisons organiques du silicium. De semblables combinaisons s'obtiendront en traitant des alcools, huiles essentielles, solutions de résines, baumes, par exemple, par du chlorure de silicium. Après réaction, accompagnée d'un dégagement de gaz chlorhydrique, on chasse l'excés de chlorure de silicium par ébullition. Ce réactif peut d'ailleurs être remplacé par d'autres combinaisons halogénées ou oxyhalogénées du silicium ou par du chloroforme silicique. De même, au lieu des composés organiques précités, on peut opérer avec des acétones, aldéhydes, mercaptans, hydrocarbures non saturés, etc. ; la substance choisie doit d'une part réagir dans le sens indiqué avec le chlorure de silicium ou son substitut et, d'autre part, ne pas précipiter le résinate de sulfure d'or.

Les proportions du mélange varient, selon les effets à obtenir ; on s'arrangera de manière à avoir en présence, pour 1 partie d'or (métal) depuis environ 0,7 jusqu'à 5 parties d'acide silicique SiO^2. Plus ce dernier domine et plus la nuance obtenue s'affaiblit et se rapproche du rose.

Il arrive quelquefois que ces mélanges s'altèrent plus ou moins par exposition à l'air. On empêche ou retarde ce phénomène en ajoutant un résinate métallique, résinate de bismuth, zinc, baryum, calcium, strontium, cérium, zirconium, plomb. Le résinate de bismuth pousse la coloration obtenue vers le violet. Les autres ne la modifient pas sensiblement.

Préparation de couleurs minérales vertes, bleues et violettes au moyen d'acide silicique et de combinaison de cuivre et de baryum. A. F. Le Chatelier, à Versailles. — (Br. allemand 112761, du 11 octobre 1899.)

Ces couleurs servent soit à la peinture murale, artistique, etc., soit comme couleurs céramiques. On les obtient en chauffant jusqu'à fusion ou jusqu'à commencement de vitrification (fritte) des mélanges d'acide silicique, d'oxydes ou sels de baryum et de cuivre, avec ou sans fondant alcalin ou aluminique, substances vitreuses, autres oxydes métalliques, etc. Il peut être avantageux après la première calcination de recuire encore pendant quelque temps à plus basse température.

On aura par exemple, un bleu violacé en chauffant durant 1 heure à 1050° C. un mélange de :

Anhydride silicique	30 parties
Carbonate de baryum	49 »
Oxyde de cuivre	20 »

avec les proportions suivantes :

Anhydride silicique	375 parties
Carbonate de baryum	265 »
Oxyde de cuivre	70 »
Bicarbonate de sodium	42 »

En fondant à 1200°, puis maintenant encore pendant 1 heure la température à 1000°, on obtiendra un bleu pur.

Procédé de préparation de laques colorées au moyen de la couleur azoïque résultant de l'union de l'acide β_1 naphtylamine-α_1-sulfonique et du β-naphtol. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, Ludwigshafen s/Rh. — (Br. allemand 112833, du 17 décembre 1899.)

L'union du diazo dérivé de l'acide β_1-naphtylamine-α_1-sulfonique avec le β naphtol donne naissance à un colorant rouge orangé qui n'a pas d'intérêt en teinture, en raison de la presqu'insolubilité de ses sels alcalins dans l'eau bouillante, mais qui jouit de la propriété de fournir avec les terres alcalines, les sels ou sous-sels de zinc, aluminium, plomb, des combinaisons, laques d'une belle nuance rouge bleutée, solides aux acides et à la lumière, absolument insolubles même à l'eau bouillante.

Ces laques sont, d'après cela, utilisables soit isolément, soit précipitées sur un substratum comme l'alumine, le gypse, le blanc fixe, comme colorants pour la peinture des enduits, la fabrication d'encres pour l'impression ou la lithographie, la coloration des papiers, etc.

Pour préparer la laque on peut mettre en présence la solution aqueuse du sel de sodium du colorant avec un sel métallique. En raison du peu de solubilité du sel sodique, cette double décomposition s'opère par long contact avec le colorant simplement en suspension.

Exemple. — On obtiendra une laque très appropriée à la fabrication du papier à pâte colorée en traitant 10 parties de sulfate d'aluminium dissous dans 100 parties d'eau par un lait de chaux contenant 2,53 parties de CaO. D'autre part on mettra en suspension dans quantité suffisante d'eau 2 parties de l'acide colorant libre. On mélange, porte à l'ébullition, recueille sur filtre, lave et sèche.

CHAUX. — CIMENT. — MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

Procédé de préparation de ciment Portland. W. DAME, à Berlin. — (Br. allemand 110824, du 23 août 1898.)

On mélange les matériaux, chaux et argile, à leur état de fragmentation naturel ; en portant ce mélange au rouge vif, on modifie la cohésion de la substance dont le broyage devient alors beaucoup plus facile et économique.

Procédé de préparation de pierres artificielles. GESELLSCHAFT FUR FABRIKATION VON KUNSTSTEINEN, H. AMELING et C°. — (Privilège russe, 2600, du 5 juin 1898. *Chem. Ztg.*)

De la magnésite calcinée est mélangée intimement avec de la silice amorphe à l'état de terre d'infusoires ; ce mélange est empâté avec une solution de chlorure de magnésium à 25-30° Bé et à la pâte on incorpore les matériaux à agglomérer, sable, débris divers, sciure de bois, ou autres analogues. Le mélange est moulé en blocs de dimensions convenables et abandonné à la dessiccation à l'air pendant quelques semaines. Au bout de ce temps on met les blocs à baigner dans une solution de silicate de soude, puis on sèche à nouveau.

Ces pierres artificielles sont insensibles à la gelée et à l'action alternative du froid et de l'humidité.

Préparation de pierres artificielles. C. L. WESTLING, à Stockholm. (Patente suédoise 10924, du 5 avril 1899.)

On aura une imitation de granit en mélangeant :

Sable de fonderie noir	10
Asbeste	8
Soufre	14
Acide fluorhydrique	2
Salpêtre	3
Scories ou mâchefer pulvérisé	26
Charbon ou noir de fumée	32
Alun.	3
Cire	2

Cette remarquable mixture est fondue (?). Si l'on veut un ton d'ensemble plus clair, on remplace le charbon par du plâtre.

CELLULOSE. — PAPETERIE. — PATE A PAPIER

Procédé de préparation de cellulose hydroxycuivrique, soluble dans l'ammoniaque. E. BRONNERT, à Mulhouse. — (Br. allemand 109996, du 2 mai 1899.)

La cellulose est métamorphosée d'abord en cellulose sodique selon le procédé de Cross et Bevan. Celle-ci est broyée avec du sulfate de cuivre ; par double décomposition il se forme du sulfate de sodium et une combinaison instable de cellulose et d'hydroxyde de cuivre, dissociable par l'eau, comme la cellulose sodique.

Cette cellulose hydroxycuivrique est soluble dans l'ammoniaque et la liqueur visqueuse obtenue se conserve sans coagulation même lorsqu'on l'expose à la chaleur.

Exemple de préparation. — On divise aussi finement que possible 162 grammes de cellulose sèche que l'on délaie, à la température ordinaire, dans une solution de 80 grammes d'hydrate de sodium pur dans 500 grammes d'eau. Après 1 heure environ de contact, on ajoute 249 grammes de sulfate de cuivre cristallisé $CuSO^4 + 5H^2O$ en poudre fine en opérant assez lentement pour éviter toute élévation de température et remuant avec soin. La masse homogène qui se forme est directement soluble dans l'ammoniaque concentrée, la plus grande partie du sulfate de sodium formé restant non dissous dans ce réactif. Pour que la dissolution soit stable il faut environ 16-20 molécules AzH^3 pour 1 molécule de cellulose. Ces viscoïdes ainsi obtenus sont utilisables comme épaississants dans l'impression et comme vernis pour lustrer les fils ou tissus.

Procédé de blanchiment et d'épuration de la tourbe pour la fabrication du papier. Dr A. Beddiés, à Berlin. — (Br. allemand 112168, du 22 août 1899.)

Pour blanchir la cellulose de la tourbe et la débarrasser de matières inscrustantes, l'auteur la soumet à une fermentation oxydante en présence de réactifs alcalins ou simplement capables de neutraliser les acides comme la craie, la chaux résiduelle d'épuration des gaz, etc.

Procédé pour imprégner le bois et autres matériaux analogues. G. Buchner, à Munich. — (Br. allemand 111323, du 24 juillet 1898.)

Pour rendre la cellulose et la lignine du bois à peu près insensibles à l'action des agents atmosphériques, insolubles dans les solvants, pour durcir le bois, on le soumet à l'action de solutions de sels de chrome, en particulier d'alun de chrome, sous une pression de 2 à 3 atmosphères.

Procédé pour enlever la résine du bois dans le but d'approprier la cellulose à la fabrication du papier. M. Muller, à Altdamm, près Stettin, et E. Meyer, à Berlin.— (Br. allemand 112249, du 30 mars 1898.)

Le bois convenablement fragmenté est extrait par de l'alcool et de la benzine. Ainsi débarassé de résine il fournit par les procédés usuels de traitement une cellulose plus blanche et de plus belle qualité pour la fabrication du papier.

AMIDON. — SUCRE. — GOMMES

Procédé de solubilisation de l'amidon. B. Bellmas, à Berlin. — (Br. allemand 110957, du 22 avril 1897.)

L'amidon ou la matière amylacée est soumis à l'action d'acide sulfurique, chlorhydrique ou nitrique dilué à 1-3 $^0/_0$, à une température de 50 à 55° C. jusqu'à ce que le degré de solubilisation cherché soit atteint. Avec de l'acide sulfurique à 1 1/2-2 $^0/_0$ il faudra pour cela de 12 à 14 heures. Le produit obtenu est soluble sans résidu aussi bien dans l'eau bouillante que dans la soude caustique à 2 $^0/_0$ à la température de 15° C.

Défécation des jus sucrés avec le concours de l'électrolyse. A. Baudry, à Kiew, et P. Charitonenko, à Sumy (Russie). — (Br. allemand 111324, du 30 juillet 1898.)

Le jus sucré est saturé jusqu'à neutralité au moyen d'acide sulfureux pour insolubiliser la chaux qu'il peut contenir et transformer les sels de sodium et potassium en sulfites neutres (?). Après filtration, le jus est envoyé dans le compartiment central d'un électrolyseur divisé par deux cloisons poreuses en trois compartiments. Dans chacun de ceux-ci se trouvent des électrodes montées sur un arbre qui tourne lentement.

Dans le compartiment central le plus grand, le jus sucré se trouve au contact de l'anode. Dans les cellules latérales, les cathodes baignent dans de l'eau.

Les électrodes sont formées de métaux dits solubles, zinc, aluminium, plomb, étain, fer, nickel. Comme cathode on choisit un métal insensible à l'action des alcalis. Pour obtenir un maximum de rendement de l'énergie électrique, on chauffe le jus et l'eau des cellules.

On filtre, concentre à consistance de sirop, ajoute un peu de chaux ou de baryte, neutralise de nouveau par l'acide sulfureux et, après filtrage, soumet à une seconde électrolyse.

Cette fois le sirop circule dans le compartiment négatif d'un appareil analogue au précédent et l'on y maintient une acidité de 0,05 à 0,30 $^0/_0$ en acide sulfureux.

Celui-ci se réduit en acide hydrosulfureux dont on connaît l'action décolorante. On chauffe jusque vers 70-80°. Les acides organiques et l'acide sulfureux passent dans les compartiments latéraux, par filtration électrolytique, laissant un sirop très pur, fluide et incolore.

Procédé pour la cristallisation du sucre en mouvement. C. H. Knoop, à Dresde. — (Br. allemand 109355, du 16 novembre 1899.)

La masse cuite est envoyée dans un cylindre de grande hauteur dont le fond conique est muni d'un agitateur et d'une frappe de vidange. La partie haute du vase est réchauffée au moyen d'un serpentin entourant la paroi tandis qu'une circulation d'eau froide refroidit au contraire la partie inférieure de l'appareil.

Les cristaux de la partie supérieure non agitée tombent peu à peu vers le fond où ils rencontrent des couches en mouvement froides qui les nourrissent. Ils arrivent au fond de l'appareil avec une grosseur convenable et de là sont dirigés avec le sirop mère vers les essoreuses.

Procédé d'évaporation à cristallisation de la masse cuite. A. M. Maranz, à Proskurow (Russie) et A. Muller, à Gestüthof (Bohême). — (Br. allemand 109701, du 27 janvier 1899.)

D'après le nouveau procédé l'évaporation de l'eau et la cristallisation s'effectuent dans deux vases séparés, réunis par une tuyauterie et munis d'un dispositif, turbine ou injecteur qui détermine la circulation continue de l'un à l'autre des récipients. On peut aussi disposer le cristallisoir en dessous de l'évaporateur et provoquer la circulation par un jeu de thermosyphon.

Dispositif de tamisage pour la précipitation à sec du sucre des jus. Rœhrig et Kœnig, à Magdeburg-Sudenburg. — (Br. allemand 110192, du 17 mai 1899.)

Il s'agit d'un dispositif de tamis répartissant dans le jus sucré la chaux vive qui s'y éteint en entraînant le sucre sous forme de sucrate. Se reporter à l'original pour les détails de construction.

Dispositif pour séparer des cristaux d'avec leur liquide mère et procédé pour nourrir des cristaux préalablement formés, applicables en particulier à l'industrie sucrière. R. Bergreen, à Roitzsch près Bitterfeld. — (Br. allemand 110329, du 3 mai 1899.)

De la masse cuite en voie de cristallisation dans un appareil où elle est maintenue en mouvement, on enlève continuellement par des tamis mus mécaniquement à la surface, une petite proportion de liquide contenant les cristaux fins. On réchauffe la liqueur tamisée dans une récipient annexe pour redissoudre les cristaux-farine et renvoie le jus dans le cristalliseur. Le sucre redissout se dépose sur les cristaux plus gros rassemblés vers le fond de l'appareil et les nourrit.

Procédé de précipitation du sucre à l'état de saccharate de plomb. Dr A. Wohl, à Charlottenburg. — (Br. allemand 111791, du 19 février 1898.)

Le procédé de séparation du sucre par l'intermédiaire du saccharate de plomb n'a pas bien réussi jusqu'ici parce qu'en même temps que le plomb on précipite d'autres substances colorées ou colloïdes qui rendent la cristallisation plus difficile ; de plus l'agent de précipitation, l'oxyde de plomb se salit d'une opération à l'autre d'impuretés mécaniques, telles que du sable, de l'oxyde de fer, de la chaux, etc.

D'après le présent brevet ces inconvénients disparaissent par une épuration préalable du jus et par une modification à la précipitation du saccharate.

L'épuration consiste à traiter le jus chauffé vers 80-90°C par du saccharate de plomb tout formé, avec ou sans addition d'une trace d'alcali. Le non-sucre, précipitable avec le saccharate, la chaux, l'oxyde de fer, etc. se trouvent ainsi fixés et retenus. Le précipité après avoir été enrichi et saturé au contact d'un sous-produit est dissout dans la lessive de potasse caustique employée comme on va le voir pour la précipitation du saccharate. On sépare l'insoluble par le filtre.

Le nouveau mode de précipitation repose sur quelques observations signalées dans les brevets 92919 et 92921, où l'on montre que les alcalis favorisent la formation du saccharate de plomb grâce à la formation intermédiaire de saccharates doubles. Que l'on mette en contact sucre ou mélasse, hydrate de potassium et oxyde jaune de plomb dans les proportions correspondant aux formules

$$C^{12}H^{22}O^{11} + PbO + KOH,$$

l'oxyde de plomb se dissout rapidement. Au bout de quelques temps et plus vite si l'on agite, il se sépare de la liqueur environ les 2/3 de l'oxyde dissout et la moitié du sucre contenu à l'état de saccharate blanc, pur, en cristaux grenus, donnant à la saturation des sirops incolores et contenant le 1/3 seulement de la raffinose habituelle.

Si l'on ajoute alors à la bouillie cristalline de nouvelles quantités de sirop ou de mélasse et une proportion de PbO égale à celle qui s'est séparée à l'état de saccharate, l'oxyde de plomb va se dissoudre et donner lieu à une nouvelle précipitation de saccharate, etc.

On peut d'après cela, isoler directement le sucre à l'état de saccharate de plomb très pur, en cristaux grenus, en envoyant lentement la quantité calculée d'oxyde dans le sirop de mélasse demeuré jusque vers la fin en léger excès, en remuant et proportionnant l'addition de l'oxyde à la vitesse de cristallisation du saccharate de plomb.

Epuration du jus de diffusion au moyen de carbonate de calcium naturel employé simultanément avec le lait de chaux. M. Dabrowski et E. Kaczmarkiewicz, à Opole (Pologne russe). — (Br. allemand 111867, du 14 février 1899.)

Au jus de diffusion bien agité on ajoute environ 1 °/0 de craie pulvérisée en même temps que du lait de chaux en quantité suffisante pour que l'alcalinité du jus soit d'environ 0,07. On chauffe vers 80° ; le précipité qui se forme, à peu près sans écumes, se dépose rapidement. On passe au filtre-presse et soumet le jus à la défécation habituelle par une ou deux saturations avec addition de 1 °/0 seulement de chaux.

Procédé d'épuration des jus sucrés à l'aide des manganates de terres alcalines et du courant électrique. J. H. Lavollay et G. E. Bourgoin, à Paris. — (Br. allemand 112120 du 3 juin 1898.)

Le traitement est applicable à diverses étapes de la fabrication, par exemple après la première saturation. On ajoute au jus sortant des filtres-presses 0,5 à 1 °/0 de manganate de calcium, chauffé à 60-80° et expose, dans un électrolyseur à agitateur à l'action du courant électrique Celui-ci doit avoir sous une tension de 6 à 12 volts une densité de 0,2 à 1 ampère par mètre carré d'électrode.

Il est avantageux de renverser périodiquement le sens du courant pour éviter la polarisation du bain et faciliter la réaction des ions. Lorsque le jus a pris une couleur gris clair, on interrompt l'électrolyse et agite vivement avec 1 °/0 environ de carbonate de calcium ou de baryum fraîchement précipité. On abandonne au repos et filtre pour achever la fabrication suivant le procédé habituel.

Le procédé est utilisable en raffinerie pour épurer et décolorer les sirops.

Procédé de chaulage et de saturation continus des jus sucrés. J. Wolff, à Bruhl près Cologne. — (Br. allemand 110229, du 1er mars 1899.)

Dispositifs et appareils permettant le chaulage et la saturation continus des jus. Dans un premier compartiment le jus arrive en même temps que la dose de lait de chaux nécessaire ; le mélange s'effectue à l'aide d'un bon agitateur et passe dans un second compartiment saturateur, où commence déjà la séparation du jus d'avec les boues de carbonatation, séparation qui se complète dans le troisième récipient.

Il n'est besoin d'aucun dispositif pour abattre les écumes et les trous des buses à acide carbonique ne se bouchent pas en raison de la continuité de la marche.

Epuration des jus sucrés par les permanganates. M. FAYOLLE, à Paris. — (Br. allemand 112660, du 7 septembre 1898.

Les jus de pression ou de diffusion sont traités comme d'habitude par la chaux et soumis à une ou deux saturations. La seconde saturation (ou l'unique) est interrompue avant la carbonatation complète de la chaux et le jus encore trouble, clarifié par le filtre est traité par une solution de permanganate de calcium, à froid ou à tiède. Après 20-25 minutes de contact, on achève la saturation en chauffant vers la fin pour décomposer le bicarbonate.

La liqueur est neutralisée, de préférence avec l'acide phosphorique, jusqu'à trace seulement d'alcalinité. On peut la concentrer maintenant sans qu'elle se colore ou s'invertisse sensiblement.

Le procédé est bien entendu applicable aux sirops à tous les stades de la fabrication.

Procédé de cristallisation en grosses masses en particulier pour le sucre candi. Addition au n° 95183. Dr J. BOCK, à Ober Lœssnitz près Radebeul. — (Br. allemand 112990, du 29 septembre 1899.

Modification à la marche de la cristallisation dans l'appareil décrit par le brevet 95183.

Perfectionnement à la préparation de l'amidon et de produits de dédoublement sucrés au moyen du marron d'Inde. C. F. CROSS, à Londres et J. S. REMINGTON, à Meadowside (Lancaster). — (Br. anglais 1035, du 16 janvier 1899.

Le marron d'Inde est broyé soit à la meule, lorsque le fruit est frais, soit dans un moulin approprié aux dimensions et à la consistance du fruit sec. Au besoin on met celui-ci à tremper dans de l'eau aiguisée d'acide sulfurique.

La farine est empâtée d'eau froide qui dissout des hydrates de carbone solubles. L'amidon est dégagé et recueilli suivant les procédés habituels. Le reste, enveloppes contenant encore des substances amylacées, est remis en macération dans l'eau un peu sucrée du premier bain saccharifié par coction, avec 2 % d'acide sulfurique durant 2 à 3 heures. Le produit est neutralisé par un lait de chaux qui entraîne les corps en suspension, clarifie et décolore la liqueur. Celle-ci, après concentration si nécessaire est ensemencée de levure et distillée après fermentation.

ALCOOL. — ETHER. — VINAIGRE. — PRODUITS FERMENTÉS

Procédé de préparation de vinaigre fort à l'aide d'un seul appareil acétogène. J. LENZE, à Iserlohn. — (Br. allemand 110419, du 2 juillet 1899.

Jusqu'ici on n'a réussi à obtenir le vinaigre fort, l'esprit de vinaigre, qu'en couplant plusieurs appareils dits « générateurs ou acétogènes ». Avec 2 appareils on arrive à du vinaigre à 12 % environ d'acide acétique ; il faut 3 ou 4 appareils pour dépasser ce titre. On peut cependant arriver au même résultat, si au lieu d'envoyer dans l'appareil le liquide alcoolique au degré correspondant au titre du vinaigre à fabriquer, on envoie un liquide moins alcoolique que l'on recharge en alcool par zônes, au fur et à mesure de l'acétification. On a constaté par exemple que, dans un acétogène donné, chargé 4 fois par jour avec chaque fois 10 litres de liquide à 10 % d'alcool, celui-ci est oxydé à peu près en totalité lorsque le liquide est arrivé vers le milieu, en hauteur, de l'appareil. Avec un dispositif de tuyaux on amène vers ce milieu un supplément d'alcool d'environ 2 % directement sur les copeaux.

PRODUITS ALIMENTAIRES. — BOISSONS. — FERMENTATIONS

Préparation d'un aliment riche en albumine au moyen de la graine ou du tourteau de Colza. Dr E. FROMM, à Fribourg en B. et Dr T. V. BREDT, à Cologne-s/Rh.

La graine ou le tourteau de colza, contenant encore environ 10 % de matière grasse est réduit en farine et empâté avec de l'eau tiède. La température doit-être inférieure à la température de coagulation de l'albumine, soit 30-40°C environ. Après clarification de la liqueur on la chauffe jusqu'à ce que l'albumine coagule. On obtient de 7 à 10 % du poids de la graine en albumine inodore et sans saveur.

Le coagulum étant de filtration difficile, on se contente de le laver superficiellement et on le sèche dans le vide ou dans un courant d'air tiède. Il est alors facile à pulvériser, laver et sécher.

Procédé de conservation de la viande au moyen d'aldéhyde formique. CHEMISCHE FABRIK AUF AKTIEN, anciennement E. SCHERING, à Berlin. — (Brevet allemand 110798, du 17 juin 1898.)

On expose la viande à l'action des vapeurs de formol dans un espace clos que l'on ventile immédiatement après avec de l'air stérilisé. Ainsi traitée la viande se conserverait des semaines et des mois sans diminution de valeur. La ventilation avec de l'air débarrassé de germes après le traitement antiseptique est indispensable, sinon il se déclare une fermentation putride acide.

Pasteurisation et stérilisation d'aliments liquides de toute nature en particulier du lait. E. VON BUHLER, à Westend-Charlottenburg. — (Br. allemand 111116, du 9 juillet 1899.)

Deux batteries de stérilisation sont combinées de manière à ce que le lait chauffé au point voulu dans l'une des deux circulations rencontre à sa sortie le lait entrant dans l'autre appareil et lui cède sa chaleur en se refroidissant lui-même. On évite par cet échauffement très progressif que, par suite de différences locales trop grandes entre la température du lait et celle de la paroi, il se forme des pellicules coagulées dans la tuyauterie.

Procédé pour empêcher l'encrassement des tamis employés dans la fabrication de l'amidon, de la fécule de pomme de terre ou dans la distillerie. O. Ruprecht, à Diesdorf. (Br. allemand 113095, du 11 mai 1899.)

Les tamis employés dans la féculerie ou la distillerie s'encrassent rapidement par le gonflement du grain d'amidon. Ils sont alors très difficiles à nettoyer à fond. On y arrive d'après le présent brevet en les laissant sécher, brossant avec de l'acide chlorhydrique brut, rinçant à l'eau froide et laissant sécher 3 à 4 heures avant de remettre en usage.

Perfectionnement à la fabrication de l'alcool et de la levure. P. A. J. Head, à Londres. — (Br. anglais 7507, du 10 avril 1899.)

On ajoute au moût un peu de vinasse pour réhausser son acidité et fournir un aliment à la levure.

Procédé de fabrication d'un aliment au moyen de la caséine de lait J. A. Just, à New-York. — (Br. anglais 1482, du 21 janvier 1899.)

La caséïne du lait, à peu près exempte de sucre et de substance grasse, est mise en dissolution et à peu près exactement neutralisée par une addition convenable de carbonate de sodium, de phosphate, d'hydrate alcalin ou autre sel à réaction alcaline. La dissolution peut être favorisée par la chaleur. La masse visqueuse, est étendue en couche mince sur des plaques où on la sèche finalement vers 250°F (= 120°C environ). Elle est alors très friable ; on la pulvérise et la conserve en boîtes bien closes, à l'abri de l'humidité.

CORPS GRAS. — SAVONS. — BOUGIES

Procédé de cuisson du savon de résine. L. Keferstein, à Berlin, E. J. Smith, à Charlottenburg et G. Huth, à Londres. — (Br. allemand 111132, du 20 mai 1899.)

La cuisson du savon de résine s'opère dans une marmite contenant vers la partie supérieure un faux fond destiné à recevoir la résine. La lessive contenue dans la partie inférieure de l'appareil est portée à l'ébullition par injection de vapeur d'eau. La résine fondant au contact de cette vapeur, tombe en gouttes dans la lessive bouillante, entretenue en mouvement par un agitateur.

Régénération de l'huile employée pour l'absorption des vapeurs de benzine dans les gaz des fours à coke. Addition au brevet 99379. Dr H. Hirzel, à Leipzig-Plagwitz. — (Br. allemand 112452, du 24 juillet 1898.)

L'huile lourde employée pour extraire le benzol des gaz de fours à coke, se charge assez rapidement de particules solides et de goudron qui diminuent la capacité absorbante de l'huile et obligent à la remplacer de temps à autre. Le présent procédé de régénération s'appuie sur le procédé décrit dans le brevet 99379 pour l'extraction du benzol absorbé par les huiles ; il se réalise dans le même appareil. L'huile à épurer après avoir été portée dans un réchauffeur à une température de 150-160° tombe dans une colonne où elle est exposée, en grand état de division, à l'action d'un courant de vapeur d'eau circulant en sens inverse.

L'huile ainsi régénérée possède à l'égard du benzol un grand pouvoir absorbant.

Procédé de préparation de savons albumineux. W. Schuh de la Maison Carl Kreller, à Nurnberg. — (Br. allemand 112456, du 27 mai 1897.)

De l'albumine naturelle, albumine d'œufs ou albumine de provenance quelconque, où l'œuf de poule intégral est soumis à l'action de vapeurs de formol. Ce réactif doit empêcher la transformation de l'albumine au contact de la lessive de saponification, en albuminate alcalin gélatineux. On incorpore l'albumine formolisée à la graisse à saponifier. Par exemple, pour 500 grammes de beurre de coco on prendra :

Albumine	200 grammes
Formol (40 %)	6 »
Soude caustique.	100 »
Eau	350 »

On dissout l'albumine, y ajoute en remuant le formol, incorpore le corps gras puis la lessive et saponifie à froid, en remuant continuellement. Lorsque la première phase de la saponification est achevée, on coule la lessive savonneuse épaisse dans des formes garnies de toiles où elle achève de se saponifier et de se concréter.

Appareil pour extraire l'huile des semences, organes végétaux, tourteaux, etc. G. Mitchell, à Westminster. — (Br. allemand 111068, du 27 avril 1899.)

Appareil conçu pour l'extraction méthodique et continue des huiles ou graisses de semences et autres analogues au moyen de solvants. Voir le brevet original avec schema et détails de l'appareil.

Procédé de fabrication de graisses consistantes à l'aide d'huiles. F. Biedermann, à Vienne. — (Br. anglais 1029, du 16 janvier 1899.)

Pour obtenir à l'aide d'huiles ou corps gras liquides d'origine minérale, animale ou végétale, des graisses consistantes pour le graissage, on mélange ces corps avec une certaine proportion de graisse du suint fondue et l'on ajoute une faible dose d'alcali caustique. On chauffe, en agitant jusqu'à complète saturation (par saponification) de l'alcali.

On peut ajouter au mélange une matière colorante.

CIRES. — RÉSINES. — VERNIS

Procédé pour élever le point de fusion des résines. Addition au brevet 76773. A. Gentzsch, à Vienne. — (Br. allemand 109584, du 2 mars 1899.)

D'après le brevet 76773 on fait couler de l'eau par gouttes dans de l'huile chauffée vers 200° C. En appliquant ce traitement à des résines, en particulier lorsque l'eau employée contient les sels qu'on rencontre dans toutes les eaux telluriques, carbonates de chaux, magnésie, sulfates de chaux, fer, etc., le point de fusion de la résine s'élève plus ou moins suivant la nature de la résine et les conditions du traitement.

Procédé pour élever le point de fusion de cires, asphaltes, goudrons et autres analogues. A. Gentzsch, à Vienne. — (Br. allemand 111088, du 2 mars 1899.)

Dans le produit fondu et chauffé au-dessus de 100° C., on fait arriver, goutte à goutte, en remuant continuellement, de l'eau tenant en suspension ou en dissolution du carbonate de calcium, magnésium, de la magnésie, du sulfate de chaux et de l'oxyde de fer.

Procédé d'oxydation rapide des huiles siccatives. Addition au brevet 100917. J. Hertkorn, à Berlin. — (Br. allemand 109538, du 28 avril 1898.)

On a désigné dans les brevets 100917 et 101838 diverses substances, bourre de coton, farine de bois ou de liège, etc., pouvant servir de support aux huiles siccatives qu'on soumet à l'oxydation. Présentement on réserve pour le même objet toutes autres substances fibreuses, animales, végétales ou minérales.

On modifie d'ailleurs le procédé primitif en ne mettant pas en une seule fois toute l'huile à oxyder, mais en la faisant arriver sur le support par portions et au fur et à mesure de l'oxydation.

CAOUTCHOUC. — GUTTA-PERCHA. — CELLULOID

Procédé de traitement de déchets de caoutchouc. R. Rickmann, à Kalk, près Cologne. — (Br. allemand 109827, du 9 juillet 1898.)

On chauffe les déchets préalablement broyés avec de l'huile de lin jusqu'à ce qu'ils soient entrés en dissolution. On traite alors cette masse plastique par du chlorure de soufre et du soufre. Au lieu d'huile de lin, on peut faire usage de tout autre huile réagissant avec le soufre ou le chlorure de soufre pour donner un factice.

Préparation de masses plastiques au moyen de kératine ou de substances analogues. B. Moritz, à Boristenoff (Russie). — (Br. allemand 109737, du 17 décembre 1898.)

Les substances contenant de la kératine sont dissoutes ou malaxées en bouillie épaisse avec des lessives alcalines ou alcalines-sulfurées et des composés de la nature de la caséine avec ou sans addition de poudres, matières colorantes ou autres corps de remplissage. Par addition de tannin, et d'un acide minéral libre on précipite la kératine qui englobe les autres substances ; on sèche par pression et moule la masse plastique obtenue.

Procédé pour extraire la gutta percha des feuilles ou organes de végétaux qui en contiennent. F. Maurice, à Eclose, par Bourgoin (France). — (Br. allemand 109802, du 26 janvier 1898.)

On réduit les organes à extraire en menus fragments en les passant dans un concasseur avec de l'eau légèrement alcaline. On cuit cette pulpe durant 1 heure à 1 h. 1/2 dans un autoclave et lave le résidu avec de l'eau. Ce résidu est exposé maintenant à l'action de bacilles dont les cultures s'obtiennent en ensemençant les produits de décomposition des feuilles tels qu'on les trouve dans les bois en automne. Après action de ce bacille qui désagrège et décompose la cellulose, on tamise, lave et sèche. La poudre obtenue passe entre des cylindres chauds où elle se ramollit et s'agglomère ; on purifie cette gutta brute par les moyens ordinaires, par exemple, en comprimant la masse chaude à travers des tamis fins qui retiennent les impuretés mécaniques.

Procédé pour extraire le caoutchouc ou la gutta percha des organes des végétaux. J. G. Deiss, à Salon (Bouches-du-Rhône). — (Br. allemand 109457, du 22 avril 1899.)

Pour obtenir le caoutchouc ou la gutta des vaisseaux laticifères des arbres morts, on enlève l'écorce où est localisée la substance hydrocarbonée, dans la proportion d'environ 5 %. L'écorce râpée ou concassée est soumise à l'action d'un acide qui hydrolyse et détruit le ligneux sans attaquer le caoutchouc. C'est l'acide sulfurique à 45-50° Bé qui fournit les meilleurs résultats. La masse après désagrégation sulfurique est lavée à plusieurs reprises puis laminée sous un courant d'eau chaude qui agglomère le caoutchouc ou la gutta et expulse les débris ligneux et autres impuretés non solubilisées par l'acide.

Procédé de fabrication de plaques ou lames minces très résistantes en celluloïd. Dr B. Hecker, à Charlottenburg. — (Br. allemand 111195, du 15 octobre 1899.)

Le celluloïd a déjà d'assez nombreux emplois sous la forme de plaques minces ; mais lorsqu'on en lamine des plaques de grandes dimensions, celles-ci se déforment sous de faibles pressions ; cette circonstance limite les dimensions des feuilles minces de manipulation courante. Nous obvions à cet inconvénient en noyant dans la pâte une toile métallique. Un tissu à fils métalliques de différents calibres, selon les circonstances, est enduit au spreader de dissolution de celluloïd, d'épaisseur et consistance convenables, en une ou plusieurs couches. Après évaporation, on glace et unit le celluloïd par laminage. On peut aussi fabriquer ainsi des tamis, soit en garnissant la toile métallique avec une dissolution assez claire de celluloïd, soit en exposant le tissu enduit à un courant d'air qui débouche les mailles enduites de celluloïd.

Procédé de préparation de mélanges analogues au caoutchouc durci. The Kuma Company Limited, à Londres. — (Br. allemand 112301, du 11 juillet 1899.)

Les débris cellulaires résiduels de la fabrication de l'amidon et des sucres de fécule sont traités par des lessives de savons de résine fortement alcalins, additionnés de cachou. La masse bien malaxée et précipitée par des réactifs métalliques comme l'acétate de plomb, l'alun ou autres analogues.

Procédé de dévulcanisation du caoutchouc, de la gutta, ou autres analogues. A. E. J. V. J. Theilgaard, à Copenbrazen. — (Br. danois 29387, du 13 avril 1899. *Chem. Ztg.*)

Pour éliminer le soufre des déchets de caoutchouc vulcanisé, l'auteur emploie des sels capables de dissoudre le soufre et de fixer en même temps l'oxygène, c'est-à dire de réduire les produits oxydés. Le déchet est réduit en petits fragments, de la grosseur maximum d'une noisette, et chauffé pendant 12 heures environ avec du sulfite de sodium. On lave et sèche à basse température. Le caoutchouc ainsi traité peut de nouveau être malaxé avec du soufre moulé et vulcanisé.

ESSENCES VOLATILES. — PARFUMS

Procédé de séparation de l'ionone en α et β-ionone. J. C. W. F. Tiemann, à Berlin. — (Br. anglais 1944, du 27 janvier 1899.)

La séparation de l'ionone en ses deux variétés, α et β-ionone s'obtient en faisant bouillir le mélange des deux acétones avec une solution de bisulfite additionné d'environ 1/2 molécule d'acide acétique ou d'un excès de sulfate d'ammonium pour fixer l'alcali mis en liberté par la réaction. La solution obtenue est débarassée d'impuretés neutres par extraction à l'éther et soumise à l'action d'un bon courant de vapeur d'eau qui entraîne la β-ionone. On peut purifier celle-ci en passant par sa semicarbazone.

Pour extraire l'α-ionone de la liqueur sulfitique, on peut employer l'un ou l'autre des procédés suivants :

1° Ajouter du carbonate de sodium et entraîner l'essence déplacée par la vapeur d'eau.

2° Ajouter à chaud de l'alcali caustique et, après quelques instants de contact, refroidir rapidement et extraire par l'éther.

3° Chauffer un instant avec de l'alcali caustique pour dégager l'α-ionone de sa combinaison hydrosulfonique, refroidir rapidement, neutraliser la liqueur et entraîner l'essence par la vapeur d'eau.

Quelque soit le moyen employé pour dégager l'α-ionone, on purifie par l'intermédiaire de l'oxime.

Lorsque le mélange à traiter est peu riche en β-ionone, qu'une première opération n'a fourni que de petites quantités d'huile entraînée par le premier traitement à la vapeur d'eau, on peut concentrer la liqueur jusqu'à cristallisation des dérivés α-iononehydrosulfoniques. La liqueur filtrée et traitée comme ci-dessus; les cristaux sont redissous et décomposés par l'alcali suivant le § 3.

COMBUSTIBLES. — ÉCLAIRAGE. — GAZ

Perfectionnement aux appareils pour l'analyse industrielle des gaz. A. Le Docte, à Gembloux, (Belgique). — (Br. allemand 107590, du 6 octobre 1898).

Il s'agit de l'adjonction d'un contrepoids et de quelques modifications de détail à l'appareil d'Orsat.

Procédé de fabrication de corps incandescents électriques à revêtement de magnésie ou de terres alcalines entourant une âme conductrice en métal. Pharmaceutische Institut, Ludwig Wilhelm Gans, à Francfort s/M. — (Br. allemand 108972, du 18 novembre 1898.)

On moule de petits cylindres avec des pâtes à base de magnésie, baryte, strontiane et enduit la cavité intérieure avec des sels de métaux inoxydables du groupe du platine. A la calcination il reste une mince couche métallique suffisante pour permettre au courant de porter à l'incandescence l'enveloppe alcalino-terreuse qui devient alors conductrice à son tour.

Composition épurante pour l'acétylène. O. Ernest et A. Philips, à Hœchst s/M. — (Br. allemand 108973, du 26 janvier 1899.)

On fait une bouillie de chlorure de chaux, de chaux éteinte et de chlorure de calcium ou, au lieu de ce dernier, d'un sel neutre perdant tout ou partie de son eau vers 100° et pouvant servir d'agglomérant.

La bouillie étalée sur des plaques et séchée à une température suffisante pour chasser une partie de l'eau de cristallisation sans décomposer le chlorure de chaux. Dans ce mélange la chaux et le chlorure de calcium ne jouent pas seulement le rôle de diviseur du chlorure actif ou d'agglomérant; la chaux fixe l'hydrogène sulfuré; elle maintient le réactif alcalin et, si quelque circonstance imprévue mettait du chlore en liberté, elte servirait à le fixer. Le chlorure de calcium de son côté agit comme absorbant du gaz ammoniac.

Procédé de purification de l'acétylène. P. Wolff, à Berlin. — (Br. allemand 109356, du 20 décembre 1898.)

L'emploi des hypochlorites purs pour épurer l'acétylène à l'inconvénient de donner lieu de temps à autre à la formation de mélanges gazeux chlorés explosibles par suite du chlore libre (?) contenu dans les hypochlorites. On écarte cet inconvénient en mélangeant le chlorure de chaux avec du chromate de plomb, 10 à 30 °/₀ de ce dernier sel sont une proportion convenable.

Le chlore libre agit sur le chromate de plomb, se fixe sur le métal et met en liberté de l'acide chromique dont l'oxygène agit, au même titre que le chlore, sur les impuretés de l'acétylène, sans attaquer ce gaz lui-même.

Augmentation du pouvoir lumineux et du rendement en gaz d'éclairage. A. Kloenne, à Dortmund. — (Br. allemand 110968, du 26 septembre 1896.)

Le gaz déjà épuré, en particulier débarassé d'ammoniaque et ayant passé les épurateurs à oxyde de fer, manganèse et chaux est dirigé à travers une ou plusieurs cornues chauffées au rouge où l'on fait arriver en même temps des vapeurs d'hydrocarbures minéraux, benzène, résidus de pétrole, etc.

Procédé de préparation de manchons à incandescence très solides. R. Langhaus, à Berlin. — (Br. allemand 111239, du 17 septembre 1898.)

Pour obtenir des manchons très résistants, l'auteur en compose le squelette au moyen de métallates, dont le radical acide dérive du zirconium, c'est à-dire au moyen de zirconiates. Comme radical du constituant basique on emploie de préférence les deux métaux associés. Les proportions doivent être voisines de 3 molécules d'acide zirconique pour 2 molécules de la base.

La liqueur pour imprégner le tricot de textile se prépare par exemple comme suit : à une solution concentrée de 3 molécules de nitrate de zirconium qui doit être bien exempte d'halogène et de fer, on ajoute à froid du carbonate basique de glucinium jusqu'à concurrence de 2 molécules. La solution finale doit avoir une concentration de 40 °/₀ environ. On y trempe à la façon usuelle les tricots ayant en prévision du retrait de la calcination des dimensions et ouvertures de mailles à peu près doubles de celles que l'on veut donner aux manchons. On fait sécher sur forme, à froid.

Procédé de préparation de manchons métalliques à incandescence. E. Verbeke, à Bruxelles. — (Br. allemand 111240, du 10 septembre 1898.)

Les manchons métalliques rayonnent en général très peu de lumière, les métaux n'atteignant leur pouvoir émissif maximum que dans le voisinage de leur point de fusion. A ce moment ils se ramollisent et se déforment, d'où multiples inconvénients dans la pratique.

Pour y obvier, l'auteur constitue le tissu de ses manchons avec des fils de chaîne très peu fusibles et des fils de trame qui, dans la flamme, seront portés à des températures voisines de leur point de fusion. Il emploie à cet effet des alliages comme :

Pour la trame		Pour la chaîne peu fusible	
Platine.	90 parties	Platine.	88 parties
Iridium	5 »	Iridium	10 »
Rhodium	2 »	Rhodium	2 »
Palladium	3 »		

Les manchons ainsi préparés ne se déforment pas dans la flamme du bec de Bunsen et émettent une belle lumière.

Perfectionnement à la fabrication des manchons à incandescence. J. Blasko de Léry, à New-York. — (B. allemand 111387, du 11 avril 1896.)

Il s'agit des manchons formés d'agglomérés de cellulose nitrée (collodion) plus ou moins réduite et de composés à incandescence (terres alcalines, terres rares, sels). Lorsqu'on calcine ces compositions, elles fusent toujours plus ou moins et les pièces se déforment ou s'effritent en partie.

Nous avons trouvé que cet inconvénient disparaît si l'on fait usage d'acide acétique cristallisable au lieu du mélange éther-alcool comme solvant de la nitro-cellulose. Bien que la plus grande partie de cet acide se dissipe à la dénitration, il en reste cependant assez pour rendre la pièce moulée assez solide, et lui conserver après calcination une cohérence satisfaisante.

Le collodion acétique possède d'ailleurs un autre avantage : on peut y ajouter les terres rares sous la forme de sels en solution aqueuse. Grâce à cette circonstance la proportion nécessaire de terre est réduite au tiers ou au quart de ce que l'on en use d'habitude.

Voici un exemple des proportions employées par l'inventeur :

Nitrocellulose	100 parties
Acide acétique cristallisable	1200 »
Nitrates ou acétates des terres de monazite	30 »

Les terres rares peuvent être employées seules ou en mélange avec d'autres oxydes.

Procédé pour fabriquer du coke avec des charbons trop maigres pour être calcinés isolément. H. Schild, à Bochum. — (Br. allemand 111757, du 30 juin 1899.)

Le charbon, réduit en menus, est mélangé avec des résidus de cellulose sulfitique dans la proportion d'environ 10 : 1. Le mélange encore humide est calciné dans le four à coke ordinaire. Si l'on emploie un mélange de 2 parties de charbon maigre avec 1 partie de charbon gras, on obtient un coke d'excellente qualité, dur et sonore.

Lorsqu'on veut éviter l'augmentation de la teneur en cendres du coke, on se débarasse de la chaux des résidus sulfitiques, par exemple au moyen de carbonate ou de sulfate d'ammoniaque et d'un filtrage.

Procédé de neutralisation des gaz acides. H. Spitta, à Gœrlitz. — (Br. allemand 110388, du 18 mars 1899.)

La neutralisation s'obtient par pulvérisation de chaux vive en poudre sèche sur le trajet des gaz à épurer. On retient ainsi non seulement les gaz acide chlorhydrique, sulfureux, sulfurique, etc., mais aussi la vapeur d'eau. Le brevet donne la description et les plans d'un appareil réalisant ce système d'épuration.

Procédé de préparation de filaments pour lampes à incandescence. F. Dannert, à Berlin. — (Br. allemand 111899, du 19 novembre 1898.)

Les filaments sont constitués par des séries de couches dont les plus centrales sont formées de charbon quasi pur, les couches externes au contraire sont de plus en plus riches en métal ou oxyde métallique. Il s'agit bien entendu d'oxydes à grand pouvoir émissif, oxydes de métaux rares, Thorium, Cérium, etc.

Procédé de préparation de corps incandescents conducteurs. F. Dannert, à Berlin. — (Br. allemand 111900, du 10 janvier 1899.)

Pour préparer des corps incandescents conducteurs, on forme des mélanges plastiques de composés organiques avec des sels ou oxydes métalliques. A la calcination, en moufle, à l'abri de l'air ou dans une atmosphère de gaz carbonés, on obtient des mélanges de métaux, ou d'oxydes métalliques, et de charbon.

Récupération de l'eau et de la chaux formée dans la préparation de l'acétylène. A. Schaefer, à Dœbeln en Silésie. — (Br. allemand 111388, du 4 mai 1898.)

Le lait de chaux formé dans l'appareil générateur d'acétylène est évacué dans un récipient ou la chaux peut se déposer à l'abri du contact de l'air. L'eau surnageante est renvoyée dans le générateur. On évite ainsi des pertes d'eau (?) et d'acétylène, tout le système formant un cycle fermé, à l'abri du contact de l'air.

Procédé de fabrication continue du gaz à l'eau. Addition au n° 103454 — E. F. H. Clauss, à Meerane, Silésie. — (Br. allemand 112342, du 14 avril 1899.)

Le charbon destiné à la décomposition de la vapeur d'eau est chauffé par l'extérieur de la cornue. Ce chauffage serait insuffisant pour maintenir la masse au point de décomposition ; on injecte donc dans l'appareil, en même temps que la vapeur d'eau, une proportion convenable d'air ou d'oxygène. Le gaz ainsi obtenu est moins pur mais plus économique que celui préparé d'après le brevet principal.

Perfectionnements à la fabrication des allumettes chimiques. W. H. Akester, à Fulham (Middlesex). — (Br. anglais n° 6723, du 28 mars 1899.)

On traite comme suit le phosphore rouge destiné à la fabrication des allumettes : Ce phosphore rouge est malaxé avec une solution saturée de paraffine dans la benzine. Au lieu de paraffine on peut employer d'autres hydrocarbures ou composés analogues. cire minérale, etc. Le solvant en s'évaporant laisse les particules de phosphore enveloppées d'une pellicule de paraffine. On peut traiter de même le chlorate de potasse en poudre employé dans beaucoup de compositions inflammables.

Traitement du phosphore rouge pour la préparation des allumettes. S. T. Thompson, à Londres. — (Br. anglais, du 29 mars 1899.)

Comme le précédent inventeur, l'auteur traite le phosphore rouge par une dissolution benzénique de parraffine, cire du Japon, anthracène, vaseline ou autre substance convenable. Il évapore ensuite le solvant. On peut employer d'autres solvants que la benzine, par exemple l'acétone ou l'acétate d'amyle. On peut ajouter au produit hydrocarboné (ou assimilé) un composé nitré, comme le dinitrobenzène, le dinitrotoluène, etc.

Procédé de préparation d'une masse inflammable pour la fabrication des allumettes. E. F, Trachsel, à Reval. — (Br. anglais 7114, du 4 avril 1899.)

Les constituants principaux du mélange sont l'hyposulfite de plomb et un bichromate alcalin.

L'hyposulfite de plomb peut être remplacé en tout ou partie par un autre sel de plomb, l'acétate par exemple.

On ajoute à ces composés du chlorate de potassium, du soufre, du sulfure d'antimoine, du peroxyde de manganèse et un colloïde convenable : gélatine, colle ou gomme arabique.

Procédé d'épuration des huiles de pétrole. F, Berg, à Cleveland (Ohio).— Br. anglais 7.627, du 11 avril 1899.

On chauffe pendant quelques temps le pétrole à épurer avec de l'alcali caustique. Après quelques jours de repos on sépare l'huile et la rectifie. On donne alors un traitement sulfurique et après neutralisation, on distille de nouveau. Le produit de cette seconde rectification est agité pendant un court moment avec de l'acide sulfurique qui en sépare les dernières traces d'humidité. Le pétrole ainsi épuré est inodore et possède un grand pouvoir éclairant.

Procédé de régénération des lessives provenant du traitement des pétroles lampants ou des huiles de graissage par les alcalis. R. Otto. — (Privilège russe n° 2751, du 27 mai 1898.) (*Chem. Ztg.*)

Les lessives à régénérer sont traitées sous pression ou à la pression atmosphérique par le gaz carbonique. Celui-ci peut provenir d'un foyer ou être préparé exprès par calcination d'un calcaire à combustion de coke. Plus le gaz est pur, plus les acides de pétrole sont vite et complètement déplacés. La liqueur ainsi traitée se sépare en deux couches. L'inférieure est une lessive de carbonate alcalin contenant de 84 à 90 °/₀ de l'alcali total. Le reste, soit 10 à 16 °/₀ d'alcali demeure dans la couche supérieure d'acides pétroliques. Cette couche supérieure est décantée, étendue d'eau et traitée à nouveau par le gaz carbonique. Il se produit une nouvelle séparation en deux couches : solution de carbonate alcalin et couche supérieure d'acides à peu près exempts d'alcali. On récupère ainsi 94 à 96 °/₀ de l'alcali employé à l'épuration et obtient d'ailleurs, comme sous produits, des acides pétroliques propres à divers usages.

POUDRES ET MATIÈRES EXPLOSIVES

Procédé de préparation d'un explosif de sûreté au moyen de nitrate d'ammonium et de résine. Westfaelisch-Anhaltische Sprengstoff-Actien-Gesellschaft, à Wittenberg. — (Br allemand, 112067, du 9 août 1896.)

Le perfectionnement apporté par le présent brevet à la préparation des explosifs de sûreté repose sur l'observation que, dans les compositions de salpêtre d'ammoniaque et de résine, l'addition d'une faible proportion de nitrate de potassium, augmente la sécurité à l'égard du grisou sans diminuer la brisance de l'explosif.

On emploiera par exemple :

Nitrate d'ammonium	100 parties
Nitrate de potassium	4,5 »
Résine	5,5 »

La préparation s'effectue suivant les prescriptions du brevet 82542. On chauffe la résine seulement jusqu'à ce qu'elle commence à se tasser.

Procédé et appareil pour la préparation de poudres sans fumée pour armes de guerre ou de chasse. P. F. A. Liédbeck, à Stockholm. — (Br. allemand 118289, du 25 décembre 1898.)

Il est toujours difficile d'éliminer complètement les solvants employés à la gélatinisation dans la fabrication des poudres sans fumée à base de nitrocellulose. L'auteur atteint le but en étendant la solution de nitrocellulose en couches excessivement minces et ne déposant une nouvelle couche que lorsque tout le solvant de la précédente est évaporé. Il a construit pour réaliser ce programme un appareil dont la description accompagnée de plans est à voir dans le brevet original.

Perfectionnement à la fabrication des explosifs et des poudres. L. Davies, à Kyles of Bute (Argyleshire). — Br. anglais n° 27316, du 28 décembre 1898.)

Le nouvel explosif est constitué par un mélange de :

Nitrate d'ammonium	80 à 90 parties
Lignite en poudre très fine	10 à 20 »
Paraffine ou analogue	1 (facultatif)

Le lignite peut être remplacé par une autre substance carbonée naturelle.

La composition ci-dessus est un explosif brisant très puissant ; en y mélangeant environ 1/3 de son poids de poudre noire, on peut l'employer comme poudre pour armes balistiques.

Fabrication d'un explosif de sûreté à base de nitroglycérine. G. A. Nahnsen, à Doemitz. — (Br. anglais n° 1338, du 19 janvier 1899.)

Le mélange se compose de :

Nitroglycérine	30 parties
Nitrocellulose	38 »
Salpêtre du Chili (nitrate de sodium)	32 »

Il n'est pas douteux que cette masse forme un explosif brisant de grande puissance ; mais est-elle indifférente au choc ? et quelle sécurité offre-t elle à l'égard du grisou ?

Composition pour cartouches de mines. C. H. Curtis, C. L. W. Smith, D. J. Metcalfe, A. C. Pearcy et A. F. Hargreaves, à Londres. — (Br. anglais, 6523, du 25 mars 1899.)

Composition très voisine de celle de la poudre à tirer du moine Schwartz ! Elle comprend 83 % de salpêtre, le reste étant du charbon de bois et une petite quantité de soufre. Le salpêtre peut jouer dans les explosifs le même (?) rôle refroidissant que l'oxalate d'ammoniaque.

Procédé de préparation d'explosifs. W. Roos, à Berlin. — (Br. anglais n° 7352, du 7 avril 1899.)

On mélange les produits di ou trinitrés du benzène, du toluène ou de la naphtaline avec du nitrate de potassium ou de sodium. On peut ajouter de petites quantités d'autres composés oxydants.

CUIRS — PEAUX — TANNERIE

Appareil et procédé d'extraction pour les substances tannantes et autres analogues. Vaughan Machine Cie, à Peabody. U. S. A. — (Br. allemand 108818, du 5 avril 1899.)

La liqueur d'extraction ruisselle continuellement à travers l'écorce ou la matière quelconque à extraire. La liqueur circule de façon continue à travers l'appareil entrant et ressortant par des orifices ménagés dans l'axe creux du tambour qui sert lui-même d'agitateur. Toutes les parties de l'écorce sont ainsi mises en contact sur toutes les faces avec la liqueur. Celle-ci est échauffée dans le tambour par vapeur indirecte, de manière à ce qu'il n'y ait aucune perte par transformation à la chaleur.

Procédé de tannage par l'action simultanée d'aldéhyde formique et d'un acide. Dr R. Combret, à Paris. — (Br. allemand 112183, du 14 mars 1899.)

Après avoir préparé et gonflé les peaux à l'habitude, raclé le côté chair et nettoyé la fleur. On les traite par des solutions étendues d'aldéhyde formique contenant des quantités constantes d'acide, variables avec la nature des peaux à ouvrer. Ce traitement s'effectue dans des tambours tournants à tiède. Comme acide on emploie de préférence l'acide acétique que l'on obtient des jusées auxquelles on ajoute s'il est nécessaire un peu de glucose fermentescible.

Au fur et à mesure que progresse le tannage il convient d'augmenter la proportion d'aldéhyde du bain et de réduire au contraire son acidité.

Par exemple pour des peaux lourdes, on aura au début un bain contenant

Pour 1000 litres d'eau

Acide acétique libre	10 à 15 litres
Solution de formaldéhyde à 40 %	1 à 1, 5 litres

Le rapport 10 : 1 entre l'acide et l'aldéhyde est peu après ramené à 8 : 2 puis à 6 : 4, etc., jusqu'à être inversé vers la fin de l'opération et devenir 10 à 15 litres d'aldéhyde pour 1 à 1 1/2 litre d'acide.

Pour donner au cuir ainsi préparé l'aspect habituel, on peut achever le tannage par un bain de matière tannante et teindre à l'ordinaire.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis

PRODUITS CHIMIQUES

Produits réfractaires chromés, par Bayle, à Saint-Etienne (Loire). — (Br. 293180. — 9 octobre 1899. — 19 janvier 1900.)

Objet du brevet. — Préparation industrielle de l'oxyde vert de chrome en calcinant le fer chromé avec de la dolomie et du sulfate de magnésie.

Description. — *Exemple* : Fer chromé à 50 % d'oxyde de chrôme 500 kilogrammes, Dolomie 400 à 500 kilogrammes; sulfate de magnésie 100 à 300 ; on peut ajouter du charbon, on réduit en poudre et calcine à un feu très vif à flamme oxydante pendant trois heures environ. On reprend par l'eau bouillante, puis calcine le chromate au rouge vif au contact de l'air ou on réduit par le charbon. Cet oxyde est mélangé à de la silice, de l'alumine et de la dolomie pour faire des substances réfractaires.

Préparation d'hydrosulfites en solution et à l'état solide, par Société Badische anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 293192. — 9 octobre 1899. — 20 janvier 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner d'acide sulfureux en solution aqueuse ou à l'état gazeux des dissolutions de sels de l'acide sulfureux, et à introduire dans ce mélange de la poudre de zinc ou autre agent de réduction convenable, puis à précipiter au moyen de la chaux vive et à séparer du précipité l'oxyde de zinc formé. Ajouter une quantité d'acide sulfureux égale à la moitié de celle contenue dans le bisulfite employé. Les solutions d'hydrosulfite ainsi obtenues sont tellement concentrées et pures qu'elles se prêtent à la préparation des hydrosulfites solides.

Description. — *Exemple :* Ajouter 54,1 kil. d'acide sulfureux aqueux à 4° Bé (6 %) à 23 kilogrammes de bisulfite sodique à 40° Bé. On ajoute 50,85 lit. d'eau à 25 kilogrammes de bisulfite à 40° Bé et on additionne d'acide sulfureux gazeux jusqu'à augmentation de poids de 3,25 kil. On ajoute à la solution préparée de l'une ou l'autre façon 4,2 kil. de poussière de zinc en refroidissant convenablement. On maintient la température à 30-40° C. Après, on introduit toute la poudre de zinc, on agite quelque temps et on laisse reposer une à deux heures. On verse, en agitant un lait de chaux fait avec 4,2 kil. de chaux vive et 20 litres d'eau, On laisse reposer six heures et passe au filtre-presse.

On obtient ainsi 80 kil. de solution d'hydrosulfite à 11° Bé qui peut réduire 9,85 kil. d'indigo bleu.

Nouveau genre de colle ou de ciment et son procédé de préparation, par Sehr, rep. par Brandon. — (Br. 293261. — 11 octobre 1899. — 24 janvier 1900.)

Objet du brevet. — Mélange de déchets de porcelaine et de verre soluble.

Description :

Déchets de porcelaine cuite au grand feu.	50 %
» » dégourdie	35 %
Feldspath	15 %

On broie très finement et on ajoute du verre soluble. Convient surtout à la fabrication de lampes à incandescence pour remplacer le plâtre employé jusqu'à ce jour.

Procédé de coloration du celluloïd, par Monix. — (Br. 293199. — 9 octobre 1899. — 21 janvier 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à associer la matière colorante à un produit capable d'attendrir le celluloïd pour faciliter la pénétration du colorant, tels sont l'acétone, l'acétate d'éthyle, de méthyle, etc.

Nouveau système de fabrication des sulfures alcalino-terreux, par Weyerhoff, ingénieur-chimiste, rep. par Favre, à Epinay-sur-Seine. — (Br. 293283. — 12 octobre 1899. — 20 janvier 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter par des hydrocarbures les sulfates alcalino-terreux chauffés à l'incandescence en vase clos. Ce procédé permet d'obtenir de l'acide carbonique suffisamment pur pour préparer le carbonate au moyen de sulfure.

Préparation de certains sulfates organiques et de composés qui en dérivent, par Verley, rep. par Josse. — (Br. 293452. — 12 septembre 1899. — 1er février 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir l'acide chlorosulfurique sur la pyridine en solution sulfocarbonique. Il se forme un chlorosulfate de pyridine. On y ajoute du phénol ou de l'alcool. Le chlorosulfate réagit sur le groupe phénol ou alcool en donnant de l'acide chlorhydrique qui se combine à une dernière molécule de pyridine pour former un phénol ou alcoolsulfate de pyridine. On traite par un alcali, on entraîne la pyridine et l'on obtient un sulfate phénolique ou alcoolique.

Description. — *Exemple :* On peut, par ce procédé, préparer l'eugénolsulfate de potassium. On dissout 31,6 kil. de pyridine dans 200 kilogrammes de sulfure de carbone ; on ajoute la quantité voulue d'acide chlorosulfurique et à la liqueur refroidie 23,8 kil. d'eugénol et on distille le sulfate. Le chlorosulfate de pyridine et d'eugénol distillé sur de la potasse donne de l'eugénolsulfate de potassium et de la pyridine. Cet eugénolsulfate est soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude et fond en se décomposant à 203° C. Il n'est pas décomposé à l'ébullition avec les alcalis, mais avec les acides, l'acide sulfurique, par exemple, il donne du bisulfate de potassium et de l'eugénol. Il se transforme, du reste, facilement sous l'influence des alcalis (KHO à 10 %) sous la pression ordinaire et à l'ébullition

en isoeugénolsulfate qui par oxydation, par l'ozone donne la vanillinesulfate à une température de 60° C. sans trace de résine. L'isoeugénolsulfate qui est peu soluble est facile à isoler de l'excès de potasse qui peut servir à une autre opération ; 100 kilogrammes d'eugénol donnent 50 kilogrammes de vanilline. Pour préparer l'acide chlorosulfurique on fait réagir l'acide chlorhydrique sur l'anhydride sulfurique ou sur l'acide ordinaire ; puis on distille.

Procédé pour fabriquer le peroxyde d'hydrogène, par Drescher. — (Br. 293537. — 21 octobre 1899. — 3 février 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans le traitement du bioxyde de baryum par un acide formant un sel insoluble, et à soumettre le sel en même temps qu'à l'action de l'acide, à celle d'une broyeuse de façon à mettre à nu les parties de bioxyde qui se trouvent isolées par une enveloppe de sel insoluble.

Procédé de préparation de dérivés bromoiodés des composés azotés organiques et préparation de la dibromodiiodohexaméthylènetétramine, par Mouneyrat. — (Br. 293560. — 21 octobre 1899. — 5 février 1900.)

Objet du brevet. — Action du bromure ou du chlorure d'iode sur les composés organiques. On peut soit faire agir le bromure d'iode tout formé ou faire réagir le brome sur un iodure en présence du composé organique.

Description. — *Exemple* : Pour préparer la dibromodiiodohexaméthylènetétramine on prend : hexaméthylènetétramine 140, eau 800, iode 2 500, brome 1 600, ou bien bromure d'iode 4 100, ou bien encore iodure de potassium 3 280, brome 3 200, eau 10 000. Pour la même proportion d'hexaméthylènetétramine on obtient le chloromonoiododérivé avec hexaméthylènetétramine 140, eau 8 000, chlorure d'iode 3 210.

Fabrication de comprimés de carbure de calcium, par Starke, repr. par Chassevent. — (Br. 293684. — 25 octobre 1899. — 4 février 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger au carbure de calcium pulvérisé 20 % de paraffine ou de terre poreuse et à comprimer, puis à envelopper dans une feuille d'étain.

Perfectionnements dans la fabrication du carbure de calcium et autres produits de la réduction des oxydes par le carbone, par Hulin, rep. par Chassevent. — (Br. 293712. — 26 octobre 1899. — 18 février 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer une matière appelée « Carbocastine » réalisant l'association préalable du carbone et de la chaux et obtenue en calcinant préalablement hors du four à carbone en proportion et dans des conditions convenables, un mélange intime de houille à coke et de chaux pulvérisées. Ainsi avec une chaux à 90 % de chaux et une houille à 70 % de carbone fixe, on emploiera à peu près : chaux 52 à 53 parties, houille 48 ou 47 parties. On calcine en vase clos jusqu'à ce que la houille ne donne plus de produits volatils et se soit transformée en coke. On réduit la masse en morceaux ou en grains.

Procédé de fabrication de l'acide gallique, par Société anonyme Manufacture de produits chimiques et pharmaceutiques, rep. par Assi et Genès. — (Br. 294009. — 6 novembre 1899. — 20 février 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les tannins tannogalliques par l'acide sulfurique à une température de 60 à 65° C. dans le vide de 50 à 65 millimètres sans introduction d'air avec maintien de la concentration par aspiration des eaux-mères de recristallisation.

Procédé pour le traitement des solutions de bisulfite et de bisulfite de sodium. — (Br. 294244. — 13 novembre 1899. — 2 mars 1900.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but l'utilisation du bisulfite provenant de différentes préparations industrielles et consistant à mettre en contact avec des solutions de bisulfates de soude, puis la solution est traitée par de la chaux et de l'acide carbonique.

Procédé de préparation des hydrates de bioxyde de sodium et leur emploi, par Jaubert, 155 boulevard Malesherbes (Paris). — (Br. 294447. — 18 novembre 1899. — 6 mars 1900.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation des hydrates de bioxyde de sodium par l'action de la vapeur d'eau à la température ordinaire ou à une température pas trop élevée.

Description. — On dispose en couches minces une quantité pesée quelconque de bioxyde de sodium sur un récipient en porcelaine tarée et l'on place dans une chambre humide et close. Quand la masse pèse trois fois le poids primitif l'opération est terminée et on emballe le produit. Ce corps remplace avantageusement l'eau oxygénée et les autres bioxydes dans les oxydations en général et particulièrement dans le blanchiment. Pour le blanchiment de la laine on prend : eau 100 litres, bioxyde hydraté 2 220 parties, acide sulfurique concentré 1 070 ; comme le bain obtenu est acide, on le rend alcalin avec un peu d'ammoniaque. On introduit alors la laine nettoyée et dégraissée. On porte à la température de 50 C. et au bout de quelque temps on lave à grande eau et le blanchiment est terminé.

Nouvel aggloméré au liège permettant par le moulage et la pression de le solidifier à toutes les densités voulues, par Société des lièges comprimés, 9 rue Portefoin (Paris). — (Br. 294513. — 21 novembre 1899. — 9 mars 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à malaxer ensemble un mélange formé de farine de liège 60 %, caséine en poudre 20, borax 5 et solution de caoutchouc 15. Mouler.

Procédé de préparation du carbure de baryum en vue de la production de la baryte et de l'acétylène, par Limb, rep. par Thirion. — (Br. 294927. — 29 novembre 1899. — 16 mars 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer à haute température au four électrique ou autres un mélange de sulfure alcalino-terreux, spécialement de sulfure de baryum avec du charbon et un métal ou un oxyde.

Production d'acide cyanhydrique au moyen d'acétylène et d'azote, par Hoyermann, chimiste à Wiesbaden. — (Br. 294979. — 5 décembre 1899. — 23 mars 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner dans le fourneau électrique la décomposition d'un mélange d'air et d'acétylène en acide cyanhydrique avec la formation d'acétylène et de carbure de calcium nécessaire à ce but, en produisant d'abord dans le fourneau du carbure de calcium que l'on décompose par un jet de vapeur d'eau et en produisant dans l'arc électrique la décomposition de l'acétylène ainsi obtenu mélangé avec de l'air que l'on introduit simultanément tandis que la chaux n'ayant pas participé à la réaction est convertie en nouveau carbure de calcium par introduction de nouvelles quantités de charbon, L'acétylène est amené dans le fourneau par le moyen d'électrodes creuses.

Procédé de fabrication de l'anhydride sulfurique, par Clemm et Société Verein Chemische Fabriken in Mannheim, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 295238. — 13 décembre 1899. — 30 mars 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer le gaz sulfureux successivement sur des résidus de pyrites grillées qui le transforment en majeure partie en anhydride sulfurique, puis sur du platine et à filtrer le gaz avant de le soumettre à l'action du platine au moyen de matières réfractaires aux acides.

Procédé de fabrication de combinaisons organiques de l'anhydride orthosulfobenzoïque, par Lumière, rep. par Rabilloud. — (Br. 295253. — 15 décembre 1899. — 30 mars 1900.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but d'obtenir des combinaisons de saccharine et d'alcaloïdes. Il consiste à traiter le saccharinate de baryum par les sulfates d'alcaloïdes, soit encore à traiter le saccharinate d'ammonium, de sodium ou de potassium par les sels de bases organiques en présence de dissolvants autres que l'eau.

Procédé permettant de produire directement du sulfate de sesquioxyde de fer et des sulfates des métaux avec les pyrites et minerais sulfurés, par Meurer, rep. par Brandon. — (Br. 295379. — 18 décembre 1899. — 2 avril 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer le minerai sulfuré contenant du sulfure de fer à l'état de bisulfure avec un polysulfure alcalin dans un fourneau à moufle. Le bisulfure de fer donne de la pyrite magnétique, du soufre libre et du monosulfure de fer. Ce dernier peut facilement être transformé en sulfate.

Description. — Exemple : Une pyrite avec 42 % de fer et 48 % de soufre est mélangée avec 12 % de polysulfure alcalin et chauffée à l'abri de l'air dans un fourneau à moufle jusqu'au rouge clair. Le chauffage peut durer deux heures et demie à trois heures et la masse est chauffée en présence de l'air à 200°. Le monosulfure de fer donne du sulfate tandis que la pyrite magnétique est inattaquée. On peut, au lieu de polysulfure alcalin, employer un mélange de sulfate et de charbon.

Procédé pour séparer le métacrésol du paracrésol. Certificat d'addition au brevet pris le 23 septembre 1899, par Raschig, rep. par Nauhardt. — (Br. 292760. — 14 décembre 1899. — 3 avril 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à employer l'acide sulfurique fumant au lieu d'acide sulfurique concentré pour transformer les crésols en sulfos.

Description. — Exemple : 10 kilogrammes du mélange commercial à 60 % de méta et 40 % de paracrésol sont dissous dans 30 kilogrammes d'acide sulfurique à 20 % d'anhydride. La chaleur monte à 160°. On refroidit et on ajoute, en refroidissant continuellement, de façon que la température ne dépasse pas 50° C., 10 kilogrammes d'eau et on termine comme dans le brevet principal.

Procédé de fabrication du persulfate de sodium, par A. et L. Lumière, rep. par Rabilloud. — (Br. 295538. — 21 décembre 1899. — 7 avril 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à décomposer le persulfate de baryum en solution concentrée par le sulfate de sodium ou par l'acide sulfurique à une basse température ou en saturant par l'acide persulfurique les carbonates sodiques en évitant l'élévation de température.

Brillant pour les cuirs, par Mauborgne, rep. par Chassevent. — (Br. 295585. — 23 décembre 1899. 9 avril 1900.)

Objet du brevet. — Brillant pour cuirs composé avec : alcool à 90° C. 860 parties, gomme laque 75 parties, résine 35 parties, aloès 10 parties, essence de mirbane 10, dissolution de caoutchouc 5, gutta percha 5.

Procédé pour la fabrication de revêtements, enveloppes, enduits, pellicules, plaques et d'ustensiles semblables en celluloïd, au moyen de la cellulose nitrée et de dérivés sulfonés aromatiques, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 295592. — 23 décembre 1899. — 9 avril 1900.)

Objet du brevet. — Remplacement dans la fabrication du celluloïd du camphre par des sulfos aromatiques.

Procédé de production de l'éther benzylique de l'acide salicylique, par Société Actien Gesellschaft fur anilin Fabrikation. — (Br. 295771. — 30 décembre 1899. — 18 avril 1900.)

Objet du brevet. — Action du chlorure de benzyle sur les sels métalliques de l'acide salicylique en chauffant à 130-140° C.

Description. — Exemple : On chauffe à 130-140° C. dans un appareil à reflux et au bain d'huile 17,6 kil. de sel anhydre de potassium de l'acide salicylique et 12,6 kil. de chlorure de benzyle pendant 24 heures. L'éther obtenu distille à 208° sous 26 millimètres de pression.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par MM. Gerber et Jandrier

CUIRS. — PEAUX. — TANNERIE

Perfectionnement dans la fabrication du cuir. J. Pullmann, à Londres. — (Br. allemand 111408, du 24 mars 1898.)

Les peaux sont traitées, dans un tambour tournant, par des solutions d'aldéhyde formique, en présence d'agents alcalins, comme le carbonate de sodium, la chaux vive, etc.

Composition pour graisser les cuirs. A. Badoil et P. Graziani, à Marseille. — (Br. allemand 112339, du 3 juin 1899.)

On extrait les tiges de chanvre à l'eau de savon par une longue macération à la température de 70-80° C. A la fin de l'extraction on ajoute trois litres d'acide chlorhydrique par 1000 litres de lessive refroidie vers 60° et l'on sépare la liqueur que l'on concentre de préférence dans le vide à consistance de bouillie épaisse. Celle-ci employée seule ou additionnée d'oléïne (acide oléique ?) constitue un excellent produit pour graisser et assouplir les cuirs.

ÉPURATION ET UTILISATION DE RÉSIDUS INDUSTRIELS

Procédé pour empêcher l'entraînement de composés nocifs avec les gaz industriels de nature quelconque. Classen et Cie, à Beuthen (Haute Silésie). — (Br. allemand 108.585, du 22 janvier 1899.)

Les gaz qu'il s'agit de débarrasser de composés utiles ou nuisibles entraînés, sont filtrés à travers un lit de coke. S'il s'agit de fumées de générateurs, par exemple, la suie entraînée bouche, après quelque temps, les pores du coke ; après un temps de service, la masse filtrante forme un excellent combustible. Appliqué à des fours de grillage, par exemple à la récupération des fumées de zinc, le procédé donne de très bons résultats. Lorsque la masse est encrassée de poudre ou d'oxyde de zinc, on en régénère le métal en la portant dans les cornues mêmes de distillation.

Procédé de fabrication d'un gaz de chauffage, exempt d'oxyde de carbone au moyen de poussières, balayures et autres détritus. E. Pilons et G. Ottermann et Cie, à Vienne. — (Br. 109547, du 25 septembre 1898.)

On calcine les détritus organiques, pauvres en carbone et contenant du fer, dans des cornues en métal (fonte). La masse est portée rapidement à 8000-100°. Le gaz qui se dégage est envoyé sur le résidu rouge d'une précédente distillation dans une cornue jumelle. Cette seconde partie de l'opération offre de sérieux avantages : les goudrons et carbures lourds entraînés par le gaz direct se scindent en carbures plus volatils ; en même temps, les vapeurs d'eau sont décomposées par le coke pour former du gaz à l'eau. L'oxyde de carbone résultant de cette réaction diffuse à travers les parois de la cornue (*sic*), de telle sorte qu'il n'en reste que des traces dans le gaz final, lequel se compose de 20-30 °/₀ de méthane, 40-50 °/₀ d'hydrogène et seulement 5 °/₀ environ d'acide carbonique.

Procédé pour isoler du bleu de Prusse des masses d'épuration du gaz d'éclairage. Ed. Donath et E. Ornstein, à Brünn. — (Br. allemand 110097, du 29 mai 1898.)

On extrait de la masse épurante épuisée l'oxyde de fer libre par l'acide chlorhydrique moyennement dilué. En attaquant ensuite par l'acide plus concentré, on dissout le bleu de Prusse qui se sépare lorsqu'on étend la liqueur avec de l'eau.

Procédé de préparation de sels alcalino-terreux ou métalliques des acides qui prennent naissance par l'action de l'acide sulfurique sur les huiles minérales, dans l'épuration des pétroles ou autres produits analogues ; mise en liberté des acides correspondants. Dr O Helmers, à Hambourg. — (Br. allemand 112630, du 6 juin 1899.)

Les goudrons acides obtenus en traitant les huiles minérales ou analogues par l'acide sulfurique sont étendus d'eau et neutralisés par les oxydes, hydroxydes ou carbonates des bases dont on veut former les sels. Après quelque temps de contact, on filtre la liqueur d'avec les plâtres et évapore à siccité. On met les acides en liberté par un acide ou par l'hydrogène sulfuré.

Les sels obtenus et les acides correspondants ont des propriétés énergiquement réductrices ; ils peuvent être employés pour augmenter la solubilité dans l'eau de certaines substances peu solubles, comme les crésols, hydrocarbures, huiles essentielles et autres composés analogues.

Procédé pour régénérer les lessives résiduelles du traitement des huiles minérales. M. Stepanow. — Privilège russe 3080, du 20 août 1898 (*Chem Ztg.*)

Les lessives résiduelles sont évaporées à sec et soumises à la distillation dans une cornue de 3 000 à 5 000 kilogrammes de contenance. On obtient un distillat de poids spécifique voisin de 0°,84 et 40° environ de point d'inflammation. Ce liquide peut être utilisé pour le chauffage des cornues. Quant au résidu, en masse grise charbonneuse, on en extrait par l'eau des lessives contenant de 75 à 85 °/₀ de l'alcali total, moitié à l'état de carbonate, moitié sous forme caustique.

PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL ET DIVERS

Procédé pour stabiliser les solutions d'acroléine. Kalle et Cie, à Biebrich s/Rh. — (Br. allemand 109053, du 28 février 1899.)

Les solutions étendues d'acroléine ont un pouvoir désinfectant plus marqué que celui des solutions de formaldéhyde ; mais il était nécessaire, pour mettre à profit cette propriété, de trouver un moyen de conserver les solutions d'acroléine, d'empêcher la polymérisation et la formation de disacryle. Nous avons trouvé que l'anhydride sulfureux (1 $^0/_0$) ou les bisulfites, comme le bisulfite de calcium, par exemple (2 $^0/_0$) remplissent parfaitement cette condition.

Procédé de préparation de bases moins oxygénées dérivées des xanthines alcoylées par réduction électrolytique. C. T. Bœhringer et fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand 108577, du 29 décembre 1898.)

Par réduction électrolytique de xanthines alcoylées du type général I, comme la théobromine, la caféine, on aboutit à des dérivés d'une dihydro-oxypurine appartenant selon toutes vraisemblances au type II.

Produit oxygéné :

```
R. Az — CO
 /      |     R''
CO      C — Az<
 \      ||      >CH
R. Az — C — Az//
```

Produit de réduction :

```
R. Az — CH²
 /      |     R''
CO      C — Az<
 \      ||      >Az
R. Az — C — Az//
```

La réduction s'effectue sans difficultés en solution sulfurique, en employant des électrodes de plomb dans un appareil à diaphragme de porcelaine ou terre poreuse. Ces composés sont à usage de produits alimentaires ou pharmaceutiques.

Procédé de préparation de combinaisons albuminiques de l'iodol. Kalle et Cie, à Biebrich s/Rh. — (Br. allemand 108904, du 1er février 1899.)

On ajoute de l'iodol à une solution d'albumine dans de la soude caustique très étendue ; par neutralisation, au moyen d'acide chlorhydrique, on déplace une iodol-albumine qu'on recueille, lave, exprime et sèche. La poudre obtenue est légèrement jaunâtre, inodore et sans saveur ; elle est insoluble dans les solvants usuels, soluble seulement dans les lessives alcalines étendues. On doit l'utiliser en médecine.

Procédé de préparation d'une substance fortement toxique et immunisante, au moyen du bacille tuberculeux ou des cultures de ce bacille. E. Bebring et W. G. Ruppel, à Marburg. — (Br. allemand 108516, du 29 septembre 1898.)

Les substances qu'extraient les auteurs du bacille tuberculeux sont un acide, l'acide tuberculique, et des dérivés qu'on peut envisager comme des sels, le tuberculate de tuberculosamine (!) et le tuberculate d'albumine. Les bacilles tuberculeux, débarrassés de mucine, séchés et pulvérisés, sont extraits à l'eau. On sépare à l'essoreuse l'extrait d'avec les débris figurés et précipite le tuberculate de tuberculosamine par l'acide acétique ou par un acide minéral. De la liqueur filtrée on déplace l'acide tuberculique par l'alcool additionné d'acide chlorhydrique.

Le premier précipité traité par l'acide sulfurique étendu se scinde en sulfate de tuberculosamine et acide tuberculique. L'amine peut être purifiée à fond par l'intermédiaire de son picrate.

Si l'on reprend les bacilles extraits à l'eau par une lessive de sel de soude très étendue, on obtient, en traitant l'extrait par l'alcool contenant un peu d'acide acétique, un précipité contenant de l'acide tuberculique et de l'albumine (tuberculate d'albumine).

Ces différentes substances possèdent des propriétés toxiques et immunisantes qui croissent suivant la série : acide tuberculique — sel — enfin tuberculosamine.

Procédé de préparation de toxine tuberculeuse par extraction fractionnée des bacilles. E. Merk, à Darmstadt. — (Br. allemand 108593, du 5 novembre 1898.)

Les procédés indiqués jusqu'ici pour l'extraction de la toxine tuberculeuse ne permettent pas un épuisement complet des bacilles. Ceci est vrai en particulier du procédé du brevet 101255. — Pour obtenir un rendement maximum sans altération de la toxine par des températures trop élevées, on opère de la manière suivante : Les bacilles, dégraissés et débarrassés de mucine, sont pulvérisés et extraits pendant plusieurs heures par l'eau à 35° C. On décante et reprend une seconde fois par l'eau, cette fois à 40° environ ; on continue à extraire de la sorte à des températures croissantes allant jusqu'à l'ébullition. Les divers extraits sont réunis et concentrés à basse température dans le vide.

Préparations mercurielles contenant le métal à l'état d'extrême division. A. N. Blomquist, Stockholm. — (Br. allemand 111232, du 20 septembre 1898.)

Le procédé repose sur la propriété des amalgames d'aluminium ou de magnésium de s'éteindre avec la plus grande facilité dans les composés indifférents, pulvérulents, pâteux ou liquides. Le mercure est contenu dans ces préparations, non en petits globules, mais en quelque sorte à l'état amorphe ; le microscope, avec un grossissement de 200 diamètres, n'y révèle pas le moindre globule.

Pour préparer les amalgames, on chauffe jusqu'à l'ébullition le mercure avec de la limaille d'aluminium ou de magnésium et un fragment de potasse ou de soude caustique. La couverte d'alcali modère la réaction qui, souvent, prend sans cela les allures d'une déflagration, et empêche la perte d'une partie du mercure par volatilisation du magnésium par oxydation. Comme supports indifférents pour ces amalgames, on peut employer la craie, le charbon, la magnésie ou d'autres poudres analogues.

Procédé de préparation des salols. Dr G. COHN, à Gœrlitz. — (Br. allemand 111656, du 21 mars 1899.)

Les salols, à poids moléculaires élevés, s'obtiennent en chauffant le salicylate de phényle (salol) avec des phénols ou naphtols ; le phénol le plus léger est remplacé dans la molécule par le composé plus condensé, par exemple :

$$C^6H^4 \begin{cases} OH \\ CO^2 - C^6H^5 \end{cases} + C^{10}H^7.OH = C^6H^5.OH + C^6H^4 \begin{cases} OH \\ CO^2 - C^{10}H^7. \end{cases}$$

Ce procédé présente un intérêt avec certains phénols dont la molécule n'est pas très stable et qui supporteraient mal les agents de condensation ordinaires ; ainsi, l'on arrive, par ce moyen, à préparer le salicylate d'eugénol qu'on n'avait pas obtenu jusqu'ici. De même, les éthers monosalicyliques d'éthers diatomiques, comme la résorcine, se fabriquent de cette façon plus nettement et avec de meilleurs rendements que par les réactions connues.

La réaction n'est pas applicable à tous les phénols ; ainsi elle ne réussit pas avec l'acide salicylique ni avec l'essence de gaulthéria ; par contre, on l'applique avec succès à la préparation des salicylates de m-crésol, o et p-nitrophénols, o et p-chlorophénols, p-amidophénol, p-acétamidophénol, thymol et carvacrol, α et β-naphtol, guayacol, créosol, eugénol, résorcine, pyrogallol, salicylamide.

Les homologues du salol, éthers phénylcréosotiniques, se comportent de même vis-à-vis des phénols plus complexes.

Exemple : On chauffe pendant 1 heure à 190-200° C. du salol avec un excès d'eugénol ; après avoir expulsé, par la vapeur d'eau, le phénol déplacé et l'excès d'eugénol, on traite le résidu huileux par un peu d'alcool. Le salicyleugénol cristallise après quelque temps ; on le purifie par recristallisation dans l'alcool.

Procédé de préparation de dérivés de la 3 (1) hydroxycaféine. C. F. BŒHRINGER et fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand 111312, du 17 décembre 1897.)

On n'avait pas réussi jusqu'ici à obtenir des dérivés de la 3 (1) hydroxycaféine pas plus d'ailleurs que cette hydroxycaféine elle-même. On aboutit à ces composés en partant de la 3 (1) dichlorcaféine décrite dans le brevet 105050.

En faisant agir sur ce dérivé un alcool, on obtient une 3 (1) alcoyloxy (8) chlorcaféine dont l'atome de chlore est substituable par de l'hydrogène, des groupes oxylalcooliques (méthoxyle, éthoxyle) de l'amidogène. Les composés formés peuvent être rattachés à une 3 (1) hydroxycaféine encore inconnue.

Procédé de préparation d'un acide 3-méthylurique. Addition au 91811. Dr Emil FISCHER, à Berlin. — (Br. allemand 111668, du 20 juin 1899.)

Suivant le brevet principal 91811, on obtient un acide monométhylurique en faisant agir un éther méthylhalogéné sur la solution alcaline de l'acide urique. Pour réaliser cette action, on a employé 2 molécules d'alcali pour 1 molécule d'acide urique. Or, l'auteur a observé que si l'on opère avec 1 molécule seulement d'alcali en présence d'acétate de sodium, on aboutit à un acide méthylurique distinct de celui connu jusqu'ici (par sa solubilité dans l'eau, sa forme cristalline, etc.) qui doit être méthylé à l'atome d'azote (3).

On dissout, par exemple, 50 parties d'acide urique dans 3 500 d'eau bouillante, 30 parties d'alcali caustique à 80 % (1 molécule et demie), 18 parties d'acide acétique à 50 % (1/2 molécule). Le mélange est chauffé dans un autoclave à agitateur, avec 22 parties de chlorure de méthyle (1 molécule et demie) pendant 5 heures environ à 100° C.

Le produit, cristallisé après refroidissement, est un mélange d'acide urique inaltéré et d'acide (3) méthylurique. Après lavage à l'eau, on transforme en sel monosodique : l'urate peu soluble cristallise ; de la liqueur filtrée on déplace le nouvel acide méthylurique par un acide minéral. Il est en fins cristaux que l'on purifie par transformation en sel de potassium. On se propose de l'employer en pharmacie.

Préparation d'une masse pour emplâtres médicamenteux. CHEMISCHE FABRIK HELFENBERG, ancienne société E. DIETRICH, à Helfenberg, près Dresde. — (Br. allemand 111759, du 22 janvier 1899.)

On mélange à l'emplâtre ordinaire de la gélatine stérilisée par chauffage sous pression avec de l'acide borique. On ajoute les médicaments habituels et chauffe le tout en autoclave à 130-160° C.

Procédé de préparation des éthers neutres de l'acide phénylglycine-o-carbonique. FARBWERKE « anciennement » MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hœchst s/M. (Br. allemand 111911, du 15 juin 1898.)

Les éthers neutres de l'acide phényleglycine-o-carbonique n'avaient pas encore été obtenus. On les prépare en faisant agir un éther de l'acide chloracétique sur un éther de l'acide anthranilique, en présence ou non de réactifs absorbant les acides tels que : alcalis caustiques ou carbonatés ou acétates, terres alcalines.

Exemple : On chauffe pendant 10 heures à 140-150°, au bain d'huile :

Éther anthranilméthylique	302 parties	(2 molécules)
Chloracétate de méthyle	108 »	(1 »)

On reprend le produit solide de la réaction par l'eau. Le mélange d'éther anthranilméthylique et d'éther phénylglycine-o-carboniqueméthylique est séparé par rectification dans le vide ou par entraînement de l'éther anthranilique par la vapeur d'eau.

L'éther phénylglycine-o-carboniqueméthylique, purifié par cristallisation dans l'alcool, fond à 90° C. Traité par l'alcoolate de sodium ou par le sodium métallique en milieu convenable, cet éther se métamorphose nettement en éther indoxylique.

Procédé de préparation de 4-diméthylamidophényldiméthylpyrazolon. Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. allemand 111724, du 16 août 1899.)

On a reconnu qu'en chauffant les solutions aqueuses ou alcooliques des sels du 4-diméthylamidophényldiméthylpyrazolonméthylhydroxyde, le dédoublement ne s'effectue pas dans le même sens qu'avec la base libre, mais la base ammonium se dédouble nettement en base tertiaire et alcool méthylique. Cette réaction permet d'obtenir la base tertiaire correspondant à l'amidopyrazolon du brevet 90959. La réaction s'effectue dans les meilleures conditions en chauffant les sels à acides organiques faibles en solutions alcooliques.

Soit, par exemple, l'iodométhylate de 4-diméthylamidophényldiméthylpyrazolon. On chauffera ce sel pendant 12 heures à 140° avec de l'alcool. Après refroidissement, on sépare l'iodométhylate inaltéré, non dissous, on évapore à sec, reprend par l'eau, déplace la base tertiaire par un alcali et l'extrait à la benzine. On peut aussi chauffer en autoclave à 150-160° l'iodométhylate avec la quantité équivalente d'acétate de sodium en solution aqueuse. De la solution refroidie et additionnée d'alcali, on extrait la base tertiaire par la benzine.

Nouveau procédé pour alcoyler les bases aliphatiques ou aromatiques. Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. allemand 112177, du 1er août 1899.)

Les bases aliphatiques ou aromatiques primaires, secondaires ou tertiaires, peuvent être alcoylées par l'action d'un éther alcoylé d'acide sulfonique aromatique. Ainsi l'action du p-toluènesulfonate d'éthyle sur l'aniline engendre du p-toluènesulfonate d'éthylaniline suivant l'équation :

$$CH^3.\ C^6H^4.\ SO^3.\ C^2H^5 + C^6H^5.\ AzH^2 = CH^3.\ C^6H^4.\ SO^3H + C^6H^5.\ AzH.\ C^2H^5$$

A côté du produit monoalcoylé, il se forme toujours un peu du dérivé dialcoylé.

Ce procédé offre, en certains cas, des avantages sur le procédé d'alcoylation classique par les éthers alcoylhalogénés.

Appareil pour désinfecter au moyen de la formaldéhyde. Addition au brevet 99031. Ed. Schneider, à Hanovre. — (Br. allemand 110635, du 8 juin 1899.)

Apppareil entraînant les vapeurs de formaldéhyde au moyen de vapeur d'eau.

Pour description se reporter au brevet.

Procédé de préparation d'éthers chloralamido-oxybenzoïques. Kalle et Cie, à Biebrich s/Rhin. — (Br. allemand 112216, du 28 février 1899.)

L'éther p-amido-m-oxybenzoïque (orthoforme) et l'éther m-amido-p-oxybenzoïque (nouvel orthoforme) s'unissent au chloral pour donner des antiseptiques anesthésiques locaux qui n'ont aucun goût, avantage appréciable dans l'espèce.

On prépare ces combinaisons en broyant les constituants à sec, ou introduisant l'éther en proportion moléculaire dans de l'hydrate de chloral fondu. Il se sépare 1 ou 2 molécules d'eau (suivant qu'on opère avec $CCl^3.COH$ ou avec son hydrate). Les composés se présentent tous deux sous la forme de poudres cristallines jaunes, peu solubles dans l'eau, bien solubles dans l'alcool et l'éther. Si on les chauffe avec un acide minéral dilué, ils dégagent du chloral.

Procédé de préparation d'acides aminophényltartroniques. C. F. Bœhringer et fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand 112174, du 26 mars 1899.)

L'acide p-aminophényltartronique de la formule :

$$C^6H^4 \begin{cases} AzH^2 \\ C(OH) : (CO^2H)^2 \end{cases}$$

et plusieurs de ses dérivés s'obtiennent facilement en partant des produits de condensation de l'alloxane avec les bases aromatiques, produits décrits par Pellizari (1).

En chauffant ces composés avec un alcali, il se dégage de l'acide carbonique et de l'ammoniaque aux dépens du reste uréique de la molécule de l'alloxane et il se forme le sel alcalin d'un acide dicarbonique, le reste mésoxalique de l'alloxane se soudant au noyau benzénique. Les acides dicarboniques obtenus de la sorte ont été caractérisés comme acides aminophényltartroniques. On pense les utiliser pour des synthèses de produits utilisables en médecine.

Procédé de séparation du méta et du paracrésol. Dr F. Raschig, à Ludwigschafen s/Rh. — (Br. allemand 112543, du 6 août 1899.)

Le procédé de séparation est fondé sur l'insolubilité relative de l'acide p-crésolsulfonique ou de son sel de sodium dans l'acide sulfurique, l'acide m-crésolsulfonique étant, au contraire, assez soluble dans ce réactif.

On chauffe le mélange commercial de p et m-crésol avec un excès d'acide sulfurique concentré ou fumant. On chauffe jusqu'à formation des acides sulfoconjugués ; par refroidissement, l'acide p-crésolsulfonique cristallise ; les cristaux se séparent plus nettement si, avant refroidissement, on ajoute à la cuite une petite quantité d'eau. C'est alors un hydrate de l'acide p crésolsulfonique qui cristallise.

Des sulfconjugués, on revient aux crésols correspondants par l'action classique de la vapeur d'eau

(1) *Gaz. Chim. ital.*, 1887 (17), p. 412.

surchauffée. Ce procédé offre de l'intérêt en raison de l'emploi qu'on fait aujourd'hui du trinitro-m-crésol comme substitut de l'acide picrique dans la technique des explosifs. En agissant sur le m-crésol pur, il faut beaucoup moins d'acide nitrique et l'on a un meilleur rendement absolu qu'en opérant sur le mélange des crésols.

Procédé de préparation de sels doubles du bismuth avec l'acide lactique et un acide tannique. Société chimique des usines du Rhône « anciennement » Gilliard, P. Monnet et Cartier, à Lyon. — (Br. allemand 113128, du 1er janvier 1899.)

Les combinaisons organiques du bismuth employées jusqu'ici dans la thérapeutique se dissolvent dans les acides étendus, ce qui limite leur efficacité comme antiseptique intestinal. Nous avons trouvé que certains sels doubles de bismuth, en particulier les lactates basiques combinés à un tannin ou à de l'acide gallique, sont beaucoup plus résistants aux acides dilués. Ces sels réunissent d'ailleurs, aux propriétés antiseptiques du bismuth et de l'acide lactique, les qualités astringentes du tannin. Tels sont, par exemple, les monolactoditannate et dilactomonotannate de bismuth ainsi que leurs sels basiques. On les prépare en précipitant le trilactate de bismuth par la quantité théorique du tannin choisi, acide gallotannique, morintannique, cachoutannique, cafétannique, kinotannique, kolatannique ou tout autre analogue. On peut aussi inversement traiter un tannate ou sous-tannate de bismuth par l'acide lactique.

Procédé de préparation des anhydrides mixtes de l'acide formique et d'un autre acide gras. A. Béhal, à Paris. — (Br. allemand 113165, du 8 juin 1899.)

Les anhydrides mixtes de l'acide formique et d'un autre acide gras jusqu'ici inconnus, s'obtiennent facilement lorsque l'on fait agir sur un anhydride simple d'acide gras de l'acide formique absolu ($H.CO^2H$) en évitant une trop forte élévation de température. L'acide déplacé est extrait le plus exactement possible par l'éther de pétrole ou par tout autre solvant approprié et le produit de réaction est rectifié dans le vide.

Les anhydrides mixtes obtenus dégagent déjà à froid des doses considérables d'oxyde de carbone au contact des amines tertiaires : diméthylaniline, quinoléine-pyridine. Avec les alcools, cycliques ou non, ils donnent les formiates correspondants. Ils se combinent aussi avec l'ammoniaque et avec ses produits de substitution.

Procédé d'extraction de l'acide lactique des eaux résiduaires des fabriques de conserves, etc. Addition au n° 104281. Dr W. Beckers, à Rempen s/Rh. — (Br. allemand 113383, du 2 décembre 1898.)

On a montré dans le brevet principal comment on peut extraire l'acide lactique des eaux de fabriques de conserves, en particulier des eaux provenant de la fermentation de la choucroute. D'après ce brevet, on neutralise les eaux, évapore à siccité, puis isole l'acide lactique par déplacement, extraction à l'éther, etc. — Pour éviter la concentration assez coûteuse, l'auteur emploie un réactif pouvant précipiter l'acide lactique à l'état de lactate insoluble ; tel le chlorure d'étain, par exemple. On ajoute ce sel aux eaux préalablement neutralisées ou bien l'on procède à la neutralisation après cette addition. Le lactate d'étain insoluble est traité par un lait de chaux qui forme du lactate de calcium soluble et met en liberté l'oxyde qui va servir à d'ultérieures précipitations. On extrait par les procédés connus l'acide lactique de la solution concentrée de lactate de calcium.

Procédé de préparation de phényldihydroquinazoline (Orexine). Kalle et Cie, à Biebrich s/Rh. — (Br. allemand 113163, du 23 mars 1899.)

On condense, à température élevée, l'alcool o-amidobenzylique avec de la formanilide ou ses constituants, aniline et acide formique Il est avantageux, dans ce dernier cas, d'employer des déshydratants. On chauffera, par exemple, durant 3 à 4 heures, à 120-130° C. dans un autoclave :

Alcool o-amidobenzylique.	3,700 kilogrammes
» formanilide	4,700 »

La cuite est reprise, après refroidissement, par l'acide chlorhydrique étendu et froid ; on filtre et déplace la base par un alcali, soude caustique ou carbonatée, en fractionnant la précipitation. La base orexine est purifiée par cristallisation de son chlorhydrate.

Procédé de préparation de produits condensés du phényldiméthylpyrazolon avec les amines aromatiques primaires. Dr E. Silberstein, Berlin. — (Br. allemand 113384, du 19 juillet 1899.)

On fait agir sur le phényldiméthylpyrazolon (antipyrine) une amine aromatique primaire, en présence d'un agent déshydratant, comme l'anhydride phosphorique, l'oxychlorure de phosphore. On chauffe, par exemple, à 250° C., molécules égales de chlorhydrate d'aniline, d'antipyrine et d'oxychlorure de phosphore. Après 2 heures de chauffe, on laisse refroidir et reprend le produit, qui est en masse jaunâtre, d'aspect vitreux, par l'acide chlorhydrique étendu. On étend la liqueur de beaucoup d'eau, sature par la soude et abandonne à elle-même l'huile séparée qui se concrète bientôt. Par recristallisation dans l'alcool, on obtient de fines aiguilles fondant à 124°.

Ce corps est insoluble dans l'eau, bien soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, xylène, toluène ; il ne contient ni chlore, ni oxygène, ni phosphore. On obtient un dérivé analogue fondant à 111°, en opérant de même avec la p-toluidine au lieu d'aniline.

Procédé de préparation d'alcool isopropylique et de pinacone au moyen de l'acétone. E. Merck, à Darmstadt. — (Br. allemand 113719, du 10 septembre 1899.)

Sous l'action réductrice du courant électrique, l'acétone, aussi bien en milieu acide qu'en solution alcaline aqueuse, se transforme en alcool isopropylique et pinacone. Comme cathode, on emploie un métal, de préférence du plomb ; comme anode, un métal inattaquable ou du charbon. La réaction

donne plus de pinacone en solution acide et le meilleur rendement électrolytique est obtenu avec une densité de courant de 4 ampères par mètre carré de cathode. La cellule électrolytique est divisée en deux compartiments par une cloison poreuse.

Pour séparer l'alcool isopropylique et la pinacone, on sature le liquide de l'anode préalablement neutralisé avec un sel comme le carbonate de potassium, le sulfate de cuivre anhydre, etc. On décante la couche huileuse et la soumet à la distillation fractionnée.

Procédé de préparation d'acides amidophénylglycinesulfoniques et de leurs homologues. Farbenfabriken « anciennement » F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 113941 du 18 juin 1899.)

Les glycines des acides m-diaminesulfoniques du type :

$$AzH^2 \quad HO^3S - C_6H_3 - AzH.\ CH^2.\ COOH$$

s'obtiennent directement par l'action de l'acide monochloracétique sur l'acide m-diaminesulfonique correspondant. On opère en solution aqueuse, en présence d'acétate de sodium.

Le produit formé est déplacé par le sel après acidulation par HCl.

Procédé de préparation d'acides carboxyalcoylanthraniliques. Farbenfabriken « anciennement » F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 113762, du 2 juillet 1899.)

Lorsqu'on fait agir, en solution alcoolique étendue, l'alcoolate de sodium ou de potassium sur un dérivé halogéné, substitué à l'azote, de la phtalimide, on obtient un éther dialcoylé de l'acide carboxyanthranilique. L'action de la potasse alcoolique sur un pareil éther produit une saponification partielle et conduit presque quantitativement au dérivé monoalcoylé. C'est ainsi que, si l'on dissout 10 kilogrammes d'éther carboxyanthraniliquedimétbylique (neutre), dans 20 litres d'alcool méthylique absolu et qu'on ajoute 12 litres d'une solution méthylique de potasse contenant 340 grammes d'hydrate par litre, il se forme un précipité blanc qui se redissout si l'on chauffe doucement.

On porte à l'ébullition pendant quelques heures, au réfrigérant à reflux, puis distille l'alcool. On reprend par l'eau, acidule par SO^4H^2 dilué qui déplace l'acide carboxymonométhylanthranilique. Cet acide purifié, par cristallisation, dans l'eau ou dans le benzène, fond à 176° ; il est en feuillets peu solubles dans la ligroïne, facilement solubles dans les alcools méthylique ou éthylique, dans l'éther acétique, l'éther, le benzène, etc.

Procédé de préparation d'acides sulfoniques. E. Lambrerts, à Berlin. — (Br. allemand 113784, du 7 février 1899.)

L'auteur emploie, comme agent de sulfoconjugaison, le polysulfate et la formule $NaH^3(SO^4)^2$ obtenu en chauffant le bisulfate de sodium avec de l'acide sulfurique.

Exemple : On chauffe au réfrigérant à reflux :

Benzène	100 parties
Tétrasulfate $NaH^3(SO^4)^2$	250 »

Lorsque tout le benzène est absorbé par le polysulfate fondu, on laisse refroidir, reprend par l'eau, neutralise par un lait de chaux et filtre bouillant. Le sel sodique de l'acide benzènesulfonique cristallise par refroidissement de la liqueur concentrée.

Perfectionnements au procédé de fabrication de l'acétone. J. L. Hawliczek, à Liverpool. — (Br. allemand 114196, du 6 juin 1899.)

Le procédé de fabrication classique de l'acétone par distillation de sciure de bois avec de la chaux éteinte offre quelques inconvénients bien connus : les ouvertures de dégagement s'obstruent souvent ; de plus, la présence de chaux diminue la valeur du charbon obtenu et le goudron lui-même est inférieur. L'auteur écarte ces inconvénients en distillant le bois en fragments préalablement enduits d'une couche de chaux par immersion dans un lait de chaux Les produits de la carbonisation du bois en vase clos traversent l'enduit calcaire qui retient l'acide pyroligneux et le rend ensuite, lorsque la température atteint le point de décomposition de l'acétate de chaux, sous forme d'acétone et de carbonate calcaire.

Au déchargement, on trouve un charbon qui, par un simple criblage, est débarrassé de sa carapace calcaire ; le distillat est traité suivant les méthodes ordinaires ; il donne, à côté de l'acétone, de l'alcool méthylique et un goudron de bonne qualité.

La chaux peut être remplacée dans ce procédé par une autre terre alcaline, la baryte, notamment, dont la température de décomposition de l'acétate est sensiblement inférieure à celle de l'acétate calcaire, ou par des oxydes carbonates ou acétates de métaux lourds.

Procédé de fabrication de dérivés chlorés des composés du groupe des pyrazolons. Farbenfabriken « anciennement » F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 114025, du 30 mars 1899.)

L'oxychlorure de carbone et ses dérivés polymoléculaires, le perchlorformiate de méthyle ou le carbonate d'hexachlordiméthyle :

$$CO\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases} \qquad CO\begin{cases}Cl\\O.\ C\,Cl^3\end{cases} \qquad CO\begin{cases}C\,Cl^3\\O.\ C\,Cl^3\end{cases}$$

s'unissent avec les composés du groupe des pyrazolons, en particulier avec l'antipyrine ou ses homologues, p tolyldiméthylpyrazolon, méthylantipyrine, etc., pour donner naissance à des combinaisons d'addition extrêmement réactives.

Exemple : On traite une solution benzénique d'antipyrine par une solution de gaz phosgène ou par un courant de ce gaz ; il se sépare une poudre blanche cristalline d'antipyrinechlorcarbonyle. L'eau décompose immédiatement ce composé en antipyrine (chlorhydrate) acide chlorhydrique et acide carbonique. De même, avec les alcools, on obtient du chlorhydrate d'antipyrine et un éther chlor-formique.

Procédé de séparation des acides et des sels alcalino-terreux ou métalliques solubles correspondant à ces acides formés par l'action de l'acide sulfurique sur les huiles minérales ou de résine ou autres analogues non sulfurées. Addition au brevet 112630. Dr O. Helmers, à Hambourg. — (Br. allemand 114393, du 19 août 1899.)

Le procédé du brevet 112630 est applicable aux huiles lourdes et non sulfurées de toutes provenances. Que l'on fasse réagir, par exemple, 1 kilogramme d'acide sulfurique fumant sur 1 kilogramme d'huile de résine et, qu'après réaction, on verse dans l'eau et neutralise par un lait de chaux. La liqueur séparée du dépôt calcaire est filtrée, concentrée presqu'à siccité et additionnée à ce moment de deux fois son volume d'alcool. Le reste du sulfate de chaux se sépare ; on filtre et évapore à siccité. Le résidu sec est en masse brunâtre, friable, soluble dans l'eau ; l'analyse y indique environ 12 $^0/_0$ de soufre et 7 1/2 $^0/_0$ de calcium. Pour en extraire l'acide libre, on ajoute à la solution alcoolique une quantité d'acide sulfurique étendu suffisante pour fixer toute la chaux. Après avoir filtré, on évapore à sec, finalement dans le vide. L'acide, ainsi obtenu, est très hygroscopique ; de même que ses sels, il jouit de la propriété de rendre solubles à l'eau des hydrocarbures, huiles essentielles, etc.

Procédé de préparation de produits oxydés des acides obtenus suivant le brevet D. R. P. 112630. Dr O. Helmers, à Hambourg. — (Br. allemand 114394, du 6 juin 1899.)

Les acides obtenus suivant le procédé du brevet 112630, possèdent des propriétés réductrices assez prononcées, pour qu'on ne puisse en dériver des sels de mercure ou d'étain, par exemple. Par oxydation, on transforme ces acides en composés nouveaux qui, eux, se salifient avec les bases même les plus réductrices.

Exemple : On part de l'ichthyol obtenu suivant le brevet 112630 qu'on dissout dans son poids d'eau et traite par deux fois et demie son poids d'eau oxygénée à 3 $^0/_0$ H^2O^2. On chauffe quelques heures au bain-marie. La liqueur peut être directement traitée, sans la moindre réduction, par l'oxyde d'argent. Le sel argentique, évaporé à sec, contient environ 30 $^0/_0$ Ag et 15 $^0/_0$ S. Les divers sels des acides oxygénés sont de puissants antiseptiques.

Procédé de préparation de produits oxydés des acides obtenus suivant le brevet 114393. Addition au n° 114394. Dr O. Helmers, à Hambourg. — (Br. allemand 114395, du 19 août 1899.)

Le procédé d'oxydation, décrit dans le brevet précédent, est applicable aux acides préparés suivant le brevet 114393. Ainsi oxydés, ces dérivés donnent des sels stables avec les oxydes métalliques aisément réductibles.

Procédé de préparation des éthers carbaminiques des alcools secondaires. Farbenfabriken « anciennement » Fr. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 114396, du 2 avril 1899.)

On sait que les uréthanes (éthers de l'acide carbaminique ou amidoformique) dérivés des alcools simples, possèdent des propriétés hypnotiques ; nous avons reconnu que ces propriétés sont très exaltées avec les uréthanes de certains alcools secondaires. Parmi ceux ci, nous avons essayé jusqu'ici les suivants : méthyléthylcarbinol, diéthylcarbinol, méthylpropyl, méthylisopropylcarbinol, éthylpropylcarbinol, éthylisopropylcarbinol, méthylbutylcarbinol, dipropylcarbinol. Pour préparer les nouveaux uréthanes, on fait agir l'urée ou l'un de ses sels sur un alcool secondaire. La réaction est :

$$CO\begin{matrix}\diagup AzH^2\\ \diagdown AzH^2\ H.AzO^3\end{matrix} + HO.\ CH\begin{matrix}\diagup R\ (1)\\ \diagdown R\ (2)\end{matrix} = CO\begin{matrix}\diagup AzH^2\\ \diagdown O.\ CH\begin{matrix}\diagup R\ (1)\\ \diagdown R\ (2)\end{matrix}\end{matrix} + AzH^4.\ AzO^3.$$

Exemple : On chauffe durant 5 heures à 125-130° :

Nitrate d'urée	5 kilogrammes
Méthyléthylcarbinol	7 »

On reprend la cuite avec un peu d'eau et extrait par l'éther. Par évaporation du solvant, on obtient le méthyléthylcarbinoluréthane, en aiguilles fondant à 94° C.

Procédé de préparation d'aldoximes aromatiques. Dr J. H. Ziegler, à Zurich. — (Br. allemand 114195, du 26 juillet 1899.)

Pour préparer des aldoximes des hydrocarbures aromatiques ou de leurs phénols, on fait agir sur ces composés du fulminate de mercure, en présence de chlorure d'aluminium ou d'acide chlorhydrique (carbyloxime à l'état naissant).

Exemple : Préparation de benzaldoxime. On introduit, peu à peu, 35 parties de chlorure d'aluminium sec dans un mélange, 40 parties de fulminate de mercure, et 40 de benzène. Le mélange est continuellement agité et l'on règle l'addition de l'agent de condensation de telle sorte que la température se maintienne au voisinage de 30-40° C. La masse se prend, après réaction, en un gâteau sec d'où l'on élimine, par expression, le benzène en excès. On pulvérise, en présence de quelques fragments de glace et reprend par l'éther. Pour débarrasser l'extrait éthéré du sublimé dissous, on l'agite à plusieurs

reprises avec une solution saturée de sel marin, puis on en reprend l'aldoxime par une lessive caustique concentrée. Celle-ci est étendue ensuite et décolorée par ébullition avec du noir ; en même temps elle est débarrassée des traces de benzonitrile et d'aldéhyde benzoïque formés. Finalement, on déplace la benzaldoxime de la liqueur refroidie par le gaz carbonique. Le rendement est d'environ 11 parties. On a préparé de même les o-tolylaldoxime, p-tolylaldoxime et la vératrolaldoxime.

Procédé de préparation d'albumine du sang incolore. Dr W. Holtschmidt, à Bonn s/Rh. — (Br. allemand 114412, du 14 janvier 1899.)

Le sang étendu d'eau est traité à froid par une solution de permanganate de potasse. On ajoute, après quelque temps de contact, en agitant continuellement, un excès d'acide sulfurique dilué, et, lorsque la coagulation est faite, on traite par le gaz sulfureux ou un bisulfite. Les flocons d'albumine séparés, blancs comme du lait, se rassemblent au fond du vase. On les recueille sur filtre, lave, exprime et sèche.

Perfectionnement au procédé de fabrication des albumoses exemptes de peptones. D. Finkler, à Bonn (Allemagne). — (Br. anglais 13096, du 23 juin 1899.)

La substance albumineuse à transformer est lavée à l'eau acidulée jusqu'à élimination de toute la gélatine contenue. On s'assure que les eaux de lavage ne donnent plus de précipité avec le tannin. On hydrolyse l'albumine ainsi purifiée soit en la chauffant avec dix à vingt fois son poids d'eau acidulée par 0,5 °/0 HCl, soit au moyen d'une lessive alcaline très étendue. On chauffe durant 4 heures au bain-marie, ou durant 2 heures environ vers 130-140°, en autoclave.

Procédé de préparation d'acide acétylsalicylique. Farbenfabriken « anciennement » F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. anglais 27088, du 22 décembre 1898.)

L'acide acétylsalicylique possède des propriétés intéressantes au point de vue thérapeutique. On le prépare en traitant au reflux ou dans un autoclave durant 2 heures environ à 150°, l'acide salicylique par un excès d'anhydride acétique. Par refroidissement, l'acide acétylsalicylique cristallise. On peut le préparer aussi avec le chlorure d'acétyle, la réaction s'effectue vers 80° C. ; après avoir distillé l'excès de réactif au bain-marie, on fait cristalliser le résidu dans le chloroforme. L'acide acétylsalicylique se solidifie vers 70° environ. Il ne donne pas de réaction violette avec le perchlorure de fer. L'ébullition avec de l'eau le scinde en acides acétique et salicylique.

Perfectionnement à la préparation d'antiseptiques et de désinfectants. A. Planner, à Londres. — (Br. anglais 26983, du 21 décembre 1898.)

Pour empêcher la dissolution trop rapide de désinfectants solides comme le borax, l'acide borique, l'acide salicylique, le permanganate, on les mélange avec des carbures ou composés carbonés peu solubles, comme la naphtaline, l'acénaphtène (suit la liste de tous les hydrocarbures dont la présence a été signalée, jusqu'à ce jour, dans les parties lourdes du goudron de houille). On fond le mélange et le pulvérise après refroidissement. On prendra, par exemple, pour enrober le permanganate de potassium, parties égales de naphtaline et de camphre.

Procédé de fabrication de nucléines ferrugineuses. A. Jolles, à Vienne. — (Br. anglais 2018, du 28 janvier 1899.)

Le sang de bœuf ou de porc est mélangé d'eau salée et abandonné au repos jusqu'à ce que les globules se soient déposés. On décante, agite le résidu avec de l'eau et débarrasse la liqueur de corps gras par un battage à l'éther. En ajoutant un acide minéral, en particulier de l'acide chlorhydrique, ou bien tel acide organique convenable, on obtient un précipité brun jaunâtre que l'on recueille, lave à l'alcool absolu et sèche dans le vide partiel sur de la chaux sodée. Le produit peut être associé à du cacao, du chocolat, du sucre, mis sous forme de pilules, de tablettes comprimées, etc. ; on peut aussi le faire prendre dans des excipients liquides, vin, alcool, lait.

Perfectionnement à la fabrication des antiseptiques. Stafford Chemical Company, New-York. — (Br. anglais 2277, du 1er février 1899.)

On dissout du borax dans une solution de glucose, ajoute à chaud de l'acide fluorhydrique, de l'acide benzoïque, puis, après refroidissement, de petites quantités d'aldéhyde formique. Au lieu de glucose, on peut employer un analogue ou une gomme quelconque.

Au lieu des acides précités, on peut dissoudre un sel, fluorure, benzoate. Enfin, on peut modifier la composition en omettant l'un ou l'autre des constituants.

Procédé de préparation de dérivés de l'hexaméthylènetétramine. L. Stange, à Offenbach s/M. — (Br. anglais 4804, du 4 mars 1899.)

On fait agir l'hexaméthylènetétramine, à molécules égales, sur du tétra-iodpyrrol et un acide aromatique sulfonique, comme l'acide di-iodparaphénolsulfonique, l'acide sulfanilique, l'acide phénol-p-sulfonique, l'acide naphtolsulfonique de Neville et Winter, etc.

Les nouvelles combinaisons sont stables à l'air ; elles résistent à l'action de l'eau bouillante, mais se détruisent par hydrolyse, en régénérant les constituants, sous l'action des acides ou des alcalis étendus.

Préparations médicinales (antiseptiques) dérivées de combinaisons phénoliques. J. Brissonnet, à Paris. — (Br. anglais 5650, du 15 mars 1899.)

Le procédé consiste à mélanger un phénol à propriétés antiseptiques avec de l'aldéhyde formique et de l'acide chlorhydrique. Il se forme une masse résineuse qu'on purifie par lavages à l'eau bouillante.

Ces composés, sans goût, ni odeur, sont utilisables en médecine interne. On prépare de tels dérivés avec la créosote du hêtre, le guayacol, des mélanges de créosote ou de guayacol et de tannin.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé pour la saccharification des bois, des sciures de bois et d'autres matières contenant de la cellulose ainsi que de l'amidon et des matières amylacées, par Classen, rep. par Blétry. — (Br. 295847. — 3 janvier 1900. — 20 avril 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à saccharifier le bois par un mélange d'acide sulfureux et d'acide sulfurique.

Description. — Exemple : On mélange une partie d'amidon avec 3 parties d'acide sulfureux à 3 %, après avoir porté ce mélange en vase clos à environ 80° C., température à laquelle l'amidon est complètement liquéfié. On soumet à l'action de l'acide sulfurique, de préférence à l'état naissant, soit au moyen de l'air comprimé soit au moyen d'agents oxydants ; la quantité d'acide sulfurique est de 0,2 à 0,3 %. Puis, on élève la température jusqu'à 110 ou 120° C. et après avoir laissé réagir pendant une heure environ, on laisse échapper la vapeur. Pour concentrer la solution sucrée ainsi obtenue, on l'additionne d'acide sulfureux. On la fait réagir sur de nouvelles quantités d'amidon. Pour la cellulose on opère de même, mais la température est portée de 120° à 145° C., suivant l'espèce de bois traité. On peut employer un mélange, fait d'avance, d'acide sulfureux et d'acide sulfurique, ce dernier étant à une concentration de 0,2 %.

Procédé et appareil pour produire de l'alcali et du chlore en partie applicables à d'autres usages, par Nœf. — (Br. 295859. — 3 janvier 1900. — 20 avril 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le chlorure d'ammonium provenant de la soude à l'ammoniaque par un alcali (magnésie) pour dégager le gaz ammoniac et à décomposer le chlorure de magnésium formé par un courant d'air chaud pour obtenir le gaz chlore.

Procédé pour la production d'aldéhydes aromatiques, par Société anonyme des Produits Fred.-Bayer et C°, à Flers, par Croix (Nord), rep. par Thirion. — (Br. 295939. — 6 janvier 1900. — 24 avril 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter par un agent oxydant des composés aromatiques contenant une chaîne latérale méthylée. On opère en solution acide en présence d'anhydride acétique. Il se forme un acétate d'aldéhyde que l'on saponifie.

Description. — Exemple : On ajoute 5 parties de p-nitrotoluène à un mélange bien refroidi d'acide acétique glacial additionné de 15 parties d'acide sulfurique concentré. Ensuite on ajoute peu à peu 10 parties d'acide chromique en ayant soin que la température ne s'élève pas au-dessus de 10° C. Il se sépare pendant la réaction une masse résineuse. Quand tout l'acide chromique a été ajouté, on fait couler le mélange sur l'eau glacée. Il se sépare de l'acétate de p-nitrobenzaldéhyde. Fusion 125°.

Nouvelle composition en blocs, tablettes servant à faire tomber les poils et les cheveux, par Encausse. — (Br. 295899. — 15 janvier 1900. — 23 avril 1900.)

Objet du brevet. — Savon dans lequel on a introduit une décoction de plantes acres telles que lierre, caledinum (?) renoncules, etc. Cette masse s'appelle « Comepelo ».

TEINTURE. — APPRET ET IMPRESSION

Procédé de production de colorants et de leurs produits de réduction en substance et sur la fibre par l'action d'un courant électrique, par Salcher, rep. par Chassevent. — (Br. 291743. — 14 août 1899. — 28 novembre 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire des colorants au moyen de l'électricité. Pour cela le mélange de matière première est placé du côté de l'anode séparée, par un diaphragme, de la cathode où se trouve une solution appropriée.

Description. — Exemple : Colorant vert : Liquide anodique : chlorure de benzyle, 1 partie ; diméthylaniline dissoute dans l'alcool, 2 parties. *Liquide cathodique :* acide chlorhydrique dilué.

Pour fixer sur la fibre, on imprime ou sature le tissu des substances, et on applique sur une plaque ou un cylindre relié à l'un des pôles de la source d'électricité; le second pôle peut être placé sous forme de plaque ou de cylindre sur l'étoffe ou dans un bain. On peut produire les colorants diazoïques sur tissu en saturant le tissu de nitrite de sodium à 1 %. Le mélange des deux composés que l'on désire combiner est appliqué et relié au pôle positif. Pour l'enlevage, par exemple, de sel diamine, on passe le tissu dans l'acide chlorhydrique à 1/2 %, et on applique l'anode humide sur les parties à enlever. On peut produire des dérivés du triphénylméthane. Exemple : 1 partie d'acide benzoïque, 2 parties de diméthylaniline, une solution de gomme à 1 : 1. On imprime ce mélange sur tissu humecté avec acide chlorhydrique à 1/2 %. On applique ce tissu à l'anode, au bout de une à deux minutes environ, le colorant est déposé sur le tissu.

Procédé pour rehausser l'éclat des tissus de coton mercerisés et teints, par Gœdtler, rep. par Burgin. — (Br. 292872. — 28 septembre 1899. — 5 janvier 1900.)

Objet du brevet. — Procédé pour rehausser l'éclat des tissus de coton mercerisés et teints consistant à

appliquer une solution de résines ou de graisse, par exemple, de 20 parties d'ambre jaune dans 80 parties d'essence de térébenthine, 8 parties en poids de cire, 1 partie de colophane et 80 parties d'essence de térébenthine.

Production de rouge d'Andrinople sur coton ou autres fibres végétales, par Société Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 292874. — 28 septembre 1899. — 5 janvier 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi d'un bain d'huile d'une composition particulière et d'un mordant d'une réaction fortement acide. Le bain d'huile se prépare en faisant bouillir de l'huile de ricin avec une lessive de soude, du stannate de soude, de l'aluminate et du phosphate. Avec ce bain on supprime : 1° le vaporisage ; 2° le séchage aussi bien après le mordançage qu'après la teinture et enfin : 3° le traitement à la craie pour fixer le mordant.

Description. — Exemple : Pour 100 livres anglaises de coton fils. — On fait bouillir le fil pendant 2 heures sous pression de la manière habituelle, avec 1 kilogramme de carbonate de soude calciné ou avec un mélange de 1 kilogramme de carbonate de soude et un demi-kilogramme de silicate de soude à 40° B. Après quoi on centrifuge. On prépare le savon avec 200 litres d'eau bouillante, 14 kilogrammes de soude caustique, 25 kilogrammes de stannate de soude, 15 kilogrammes d'aluminate de soude (produit commercial), 10 kilogrammes de phosphate sodique. On ajoute 100 kilogrammes d'huile de ricin, on fait bouillir jusqu'à saponification complète. La solution est complétée de manière à obtenir 850 litres de liquide qui doit marquer 9° Bé. L'huilage se fait à la terrine. On traite 900 grammes à 1 kilogramme de coton à la fois. Le bain est composé avec 6 litres de solution d'huile, 2 litres d'eau aussi exempte que possible de chaux, pour 900 à 1 000 grammes de fil en plus on ajoute 1/2 de solution d'huile, puis après avoir passé le fil encore une fois, on traite à la centrifuge et sèche à 60°-70° C. On mordance de la manière suivante. On prend 240 litres d'eau bouillante, 40 kilogrammes de sulfate d'alumine, on soutire la solution limpide qui doit marquer environ 12° Bé. Immédiatement avant de s'en servir on ajoute une dissolution de 6,4 kil. de chlorure d'ammonium. 5,2 de sulfate de magnésie, 120 litres d'eau bouillante ; la liqueur doit marquer 7° B. On mordance par quantité de 900 à 1 000 grammes à 30-45° C. dans la terrine ou à la machine à mordancer. Pour le premier bain de mordançage il faut 12 litres de mordant ; pour 900 à 1 000 grammes de marchandise en plus, il faut ajouter trois quarts de litre de mordant. Après avoir passé une fois, on lave à fond ; on peut supprimer le sulfate de magnésie. On teint sans séchage préalable et on charge le bain de teinture de 8 à 10 grammes d'alizarine à 20 % et d'une dissolution de 1 gramme à 1,5 gr. d'acétate de calcium suivant la dureté de l'eau. Plonger le fil dans le bain froid, manipuler un quart d'heure, élever la température jusqu'à ce qu'elle arrive à l'ébullition après trois quarts d'heure et faire bouillir 1 heure à 1 heure et demi ; rincer. On peut aviver en vase ouvert ou sous pression en faisant bouillir l'eau avec 2 ou 3 kilogrammes de carbonate de soude calciné suivant le degré de dureté de l'eau. On peut, après avoir enlevé l'écume, ajouter 1 émulsion de 5 kilogrammes d'huile tournante, 2,5 kil. de savon, 1 kilogramme d'amidon (fécule). On avive pendant 1 heure à 1 heure et demie, si l'on dispose d'un appareil à pression, sous une atmosphère ; rincer et sécher.

Produit industriel nouveau permettant d'imperméabiliser toutes matières, plâtre, bois, papier, etc., par Cadoret, rep. par Chassevent. — (Br. 293682. — 8 octobre 1899. — 9 février 1900.)

Objet du brevet. — Produit consistant en un mélange de matières bitumineuses, de résine, etc., dont on imprègne les objets à imperméabiliser.

Description. — On prend : 1° Bitume gras 60 à 70 kilogrammes ; bitume de Judée 4 à 15,5 kil. ; colophane, 3 à 5 kilogrammes; huile de ricin ; 100 à 800 grammes; huile de lin ou dégras, etc., 17 à 25 kilogrammes ; 2° bitume gras 60 à 70 kilogrammes ; bitume de Judée 8 à 15,5 kil. ; colophane 3 à 10 kilogrammes ; huile de ricin 200 grammes à 1 000 grammes ; huile de lin 15 à 23 kilogrammes ; Soufre 5 à 10 kilogrammes. Pour donner plus d'élasticité à la matière, on peut ajouter 4 à 5 % de caoutchouc.

Lorqu'on veut étendre le produit à la brosse, on prend : bitume gras 10 à 20 kilogramme ; bitume de Judée 20 à 25 kilogrammes ; colophane 1 à 3 ; goudron, 1 à 3 ; huile de lin cuite de 500 grammes à 5 kilogrammes ; carbures liquides 25 à 50 ; 3° bitume de Judée, 40 à 50 kilogrammes ; colophane 0,500 kil. à 1 kilogramme ; huile de lin cuite ou de ricin, de 0,500 kil. à 1 kilogramme ; carbures liquides 40 à 50 kilogrammes.

Perfectionnements apportés au traitement des matières fibreuses teintes, par Aykroyd et Krais, rep. par Fayollet. — (Br. 295190. — 12 décembre 1899. — 29 mars 1900).

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de corriger l'affaiblissement par la lumière des couleurs organiques par l'addition d'un sel de cobalt, de nickel ou d'acide thiosulfurique.

Description. — Pour 100 kilogrammes de marchandise à traiter on emploie 1 à 5 kilogrammes de sel de cobalt et autres et thiosulfate soluble.

Perfectionnements apportés dans le traitement des fibres et tissus de cellulose, par Aykroyd et Krais, rep. par Fayollet. — (Br. 295359. — 16 décembre 1899. — 2 avril 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les produits à l'état de tension par la soude caustique, puis à exprimer et soumettre à des vapeurs de sulfure de carbone pour former des xanthogénates.

FILATURE

Nouveaux procédés pour la fabrication de la soie artificielle, par Plaissetty. — (Br. 294020. 6 septembre 1899. — 20 février 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de l'acétate d'éthyle additionné d'un peu d'alcool et d'acide acétique cristallisable pour dissoudre la cellulose.

Mélange lubréfiant à l'usage des industries textiles, par MONTOYA, rep. par ARMENGAUD JEUNE. (Br. 295643. — 26 décembre 1899. — 12 avril 1900.)

Objet du brevet. — Produit consistant en un mélange de savon ammoniacal et de 5 % de gélatine.

SUCRE

Procédé pour purifier les jus sucrés, par BREYER, ingénieur, à Vienne (Autriche), rep. par ARMENGAUD JEUNE. — (Br. 292074. — 26 août 1899. — 8 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de séparer par une série d'opérations successives les éléments colloïdaux de la betterave et les éléments cristalloïdes solubles ne contenant pas de sucre, consistant à traiter les betteraves dès le début du taillage et en évitant l'accès de l'air avec une faible quantité de chaux $^1/_{1000}$, et, ensuite, après diffusion, avec addition de substance minérale neutre insoluble telle que la terre argileuse et une nouvelle addition de chaux $^2/_{1000}$, ce qui produit une agglutination des composés colloïdaux que l'on peut alors séparer par filtration. Les éléments cristalloïdes contenus dans le suc sont séparés par la chaleur au moyen de poudre de charbon et d'un filtrage final.

Procédé pour la conversion du bois en sucre, par CLASSEN. — (Br. 295846. — 3 janvier 1900. — 20 avril 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à hydrolyser le bois sous pression par l'acide sulfurique.

Description. — Voici comment on opère : On mélange 1 partie de sciure de bois séchée, renfermant 15 % d'eau environ, avec 3/4 de partie d'acide sulfurique à 55°-60° Bé. La quantité d'acide dépend plus ou moins de la nature de la matière à traiter. On soumet le mélange à la pression jusqu'à formation d'une masse de couleur foncée On maintient la pression une demi-heure. Après avoir désintégré la masse, on la fait bouillir avec 4 parties d'eau pendant une demi-heure. Le traitement ultérieur se fait d'après les procédés connus.

Procédé pour activer la formation des cristaux de sucre dans la masse sucrée, par STEFFEN, ingénieur à Vienne (Autriche). — (Br. 293043. — 3 novembre 1899. — 12 janvier 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à provoquer dans la masse sucrée en travail, contenue dans un bac ou récipient de forme quelconque connue, un déplacement régulier et rapide des couches liquides entre la couche inférieure de la colonne liquide et son niveau et *vice versa*, en obligeant des bulles d'air à s'élever à l'intérieur d'un ou de plusieurs larges tuyaux de circulation plongeant dans la masse liquide et dont l'extrémité inférieure ouverte se trouve près du fond du récipient, tandis que l'extrémité supérieure également ouverte et convenablement recourbée dépasse le niveau liquide.

SUBSTANCES ORGANIQUES ALIMENTAIRES ET AUTRES ET LEUR CONSERVATION

Procédé pour la conservation du bois, par LEBIODA, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 293358. — 14 octobre 1899. — 27 janvier 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à introduire soit par badigeonnage soit par immersion ou injection sous pression une liqueur antiseptique composée d'aldéhyde formique, de 1/2 à 3 %, et d'une matière gélatineuse pectique ou albuminoïde, de 1/2 à 3 %.

ENGRAIS. — AMENDEMENTS

Produit pour la destruction de la cuscute, par BOIFFIER, rep. par THIRION. — (Br. 293599. — 23 octobre 1899. — 6 février 1900).

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de deux produits : l'un solide, que l'on sème et l'autre liquide, avec lequel on arrose.

Description. — Le *produit solide* est composé de : cendres de lessive, 4,5 ; poudrette humaine, 4,5 ; suie de cheminée, 1 partie.

Produit liquide. — Urine humaine, 45 parties ; sulfite (?) de fer en solution saturée, 45 ; potasse, 500 grammes dans 10 litres d'eau, 10, semer le produit solide, puis arroser avec le produit liquide.

Procédé pour la destruction de plantes autres que les graminées, par SOCIÉTÉ ANONYME BAYERISCHE ACTIEN GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE UND LANDWIRTHSCHAFTLICH CHEMISCHE FABRIKATE, rep. par BLÉTRY. — (Br. 292063. — 26 août 1899. — 8 décembre 1899.)

Objet du brevet. — Procédé pour la destruction des plantes champêtres autres que les graminées, telles que le sénevé, le lierre terrestre, le raifort sauvage et autres, consistant à semer sur le terrain, après la pluie ou une forte rosée, un sel facilement oxydable, tel que le sulfate de fer mélangé d'éléments nutritifs, ou pur ; par exemple, 15 à 30 % de sulfate de fer extra et 85 à 75 % d'un agent nutritif, tel que phosphate, plâtre, pierre calcaire, argile, pulvérisé.

CORPS GRAS. — BOUGIE. — SAVONS. — PARFUMERIE

Procédé de préparation d'huiles consistantes pour le graissage, par LEYS, rep. par THIRION. — (Br. 292659. — 19 septembre 1899. — 28 décembre 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à solidifier les huiles sans intervention d'eau au moyen de bicarbonates ou carbonates alcalins, desséchés par addition de résine et chauffés à 90-100° C.

Description. — *Exemple :* Ajouter à 100 parties d'huile d'amandes douces 3 parties de résine, chauffer avec un excès de bicarbonate pendant 2 heures à une température de 110° C.

Procédé de traitement des corps gras solides en vue de leur saponification, accompagnée de la tranformation de l'acide oléique en acides gras concrets, par Magnier, Brangier et Tissier, rep. par Assi et Genès. — (Br. 292790. — 25 septembre 1899. — 3 janvier 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger le corps gras solide avec un peu d'acide oléique ou huile quelconque, puis à chauffer dans un autoclave sous pression de 3, 4 ou 5 kilogrammes, puis à faire passer un courant électrique. La masse avait été additionnée d'acide sulfurique aussi concentré que possible et ajouté en évitant l'élévation de température. La saponification a lieu et l'acide oléique est transformé en acide concret.

Procédé pour l'obtention d'une nouvelle cétone $C^{11}H^{16}O$, appelée « Jasmone » et pour son emploi à la fabrication de parfums artificiels ou synthétiques, par Société Heine, rep. par Nauhardt — (Br. 293124. — 6 octobre 1899. — 18 janvier 1900.)

Objet du brevet. — Les parties à point d'ébullition élevé des fleurs de jasmin contiennent une quantité d'à peu près 3 % d'une nouvelle cétone $C^{11}H^{16}O$, appelée *Jasmone*. Pour l'obtenir, on débarrasse, en les traitant par l'acide picrique, les fractions de l'essence de fleurs de jasmin, saponifiée ou non, entrant en ébullition au-dessus de 100° C., dans le vide à 4 millimètres de pression ou à 200° sous la pression atmosphérique, de l'indol, qui est contenu dans ces fractions. Les parties non entrées en réaction avec l'acide picrique sont traitées à l'hydroxylamine. On obtient une oxime qui est peu volatile avec la vapeur d'eau et est distillée avec cette dernière. Les impuretés passent les premières, tandis que l'oxime ne passe que plus tard. Cette oxime, très soluble dans les acides dilués, est dissoute dans l'acide sulfurique étendu, tandis que les impuretés restent non dissoutes. On fait un traitement unique à l'éther de pétrole pour enlever les impuretés et on précipite l'oxime à l'état cristallisé par la soude.

L'oxime pure fond à 45° C. L'acide sulfurique étendu la dissout sans altération, mais l'acide concentré l'isomérise. On peut, au lieu de faire l'oxime, faire l'hydrazone, la semicarbazone. Pour isoler la *Jasmone*, on chauffe avec les acides dilués, et on obtient la cétone bouillant à 257-258° C., sous 755 millimètres de pression. $D = 0,945$ à $+ 15°$; soluble dans l'eau et autres dissolvants.

Pour faire du jasmin, on prend 30 grammes de jasmone, 550 d'acétate de benzyle, 150 d'acétate de linalyle, 100 de linalool, 25 d'indol, 5 d'éther méthylanthranilique, 140 d'alcool benzylique.

Nouveau savon lessive pratique et économique lessivant à l'eau froide et à l'eau de mer, et supprimant les lessiveuses, par Fauqué, à Garenne-Colombes (Seine). — (Br. 295457. — 20 décembre 1899. — 5 avril 1900.)

Objet du brevet. — Préparation d'un savon composé essentiellement de savon ordinaire et de savon de potasse, additionné d'une décoction de bois de Panama.

Description. — 1° Acide gras anhydre, 64 kilogrammes; soude, 6 kilogrammes; décoction de bois de Panama, 30 kilogrammes; 2° acide oléique, 7 kilogrammes; huile de palme, 0,80; lessive de potasse, 12 kilogrammes; soude, 6 kilogrammes; sel de saponine (?), 2 kilogrammes; décoction de Panama, 4 kilogrammes. Mélanger 1 et 2.

ESSENCES. — RÉSINES. — CIRES. — CAOUTCHOUC

Procédé de fabrication d'une matière remplaçant la gutta-percha pour le revêtement des câbles ou pour d'autres emplois, par Schneider, rep. par Nauhardt. — (Br. 292807. — 26 septembre 1899. — 5 janvier 1900.)

Objet du brevet. — Fabrication d'un produit constitué par de l'asphalte, de la colophane et de l'huile de lin.

Description.— Asphalte spécialement préparé, 45 %; colophane, 40 %; essence de térébenthine, 10 %; huile de lin, 5 kilogrammes.

On fait fondre la colophane et l'asphalte, puis on ajoute au mélange intime l'essence et l'huile, et l'on fait bouillir fortement.

Nouveau procédé d'extraction du caoutchouc et de la gutta-percha purs des végétaux, par Krusmann, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 293096. — 5 octobre 1899. — 16 janvier 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les plantes ou parties de plantes séchées, passées au moulin ou divisées de toute autre façon, par l'éther acétique ou méthylacétique, acétone, mélange d'acétone et d'alcool méthylique, etc., pour enlever les matières grasses et résineuses, puis par des dissolvants du caoutchouc, tels que le chloroforme, l'éther, le sulfure de carbone, la benzine, les hydrocarbures liquides.

Nouvelle gomme élastique dite synthétique (caoutchouc ou gutta synthétique), par Turpin, 18, rue du Roule (Paris). — (Br. 293782. — 28 octobre 1899. — 13 février 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire une gomme élastique synthétique en chauffant ensemble un mélange d'huile de ricin, de soufre et de chlorure de carbone pour préparer du caoutchouc, et sans addition de soufre pour la gutta-percha.

Description. — *Exemple :* Chauffer une huile quelconque, plus ou moins siccative, à 125-250°, qu'on oxyde par un courant d'air ou par les agents oxydants connus et employés; quand l'huile commence à se solidifier, on ajoute 25 % du poids de l'huile de colophane, 25 % de soufre, le tout délayé dans 5 à 10 % d'essence de térébenthine et additionné de 1 à 2 % de chlorure de carbone ou autre composé anhydre, volatil ou fusible à basse température. Dès que la masse commence à se solidifier, on retire du feu et laisse refroidir. Si l'on veut augmenter la dureté, on ajoute pour la quantité ci-dessus soit, par exemple : huile, 100 grammes; colophane, 50 ; copal dur ou demi-dur, 10 ; bitume de Judée, 15.

On peut opérer par voie humide, en traitant 100 parties d'huile chauffée à 125° et ramenée à 100° par 500 parties d'eau et 25 parties d'acide nitrique à 40° Bé en ébullition; l'huile contient 5 à 25 % de colophane et 2 à 10 % d'essence de térébenthine. On chauffe en ajoutant, vers la troisième heure de cuisson, 3 parties d'un chlorure soluble et 2 parties environ de polysulfure de sodium. Pour la gutta, on n'ajoute pas de soufre, mais on peut mettre de la résine jusqu'à 75 et 100 % du poids de l'huile.

Perfectionnements apportés à la fabrication de certains produits, tels que vernis, huiles siccatives, peintures émaillées, lessives insecticides, par Vaughan Sherry, rep. par Assi et Genès. — (Br. 294529. — 21 novembre 1899. — 9 mars 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer à 315° 10 parties d'huile de lin. On ajoute 5 parties de gomme Kauri en poudre, puis 5 parties de siccatif qui ne soit pas à base de plomb, 40 parties de résine. On chauffe d'abord à 203° C. environ, puis on ajoute 65 parties de pétrole, on laisse déposer et on décante. Pour rendre soluble ce vernis, on ajoute 1 partie de lessive de soude à 1,140 à 4 parties de vernis et on ajoute, quand le mélange est devenu gélatineux, parties égales de pétrole.

Matière s'ajoutant au caoutchouc et son procédé de fabrication, par Chase, rep. par Assi et Genès. — (Br. 295571. — 23 décembre 1899. — 7 avril 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer une huile telle que l'huile de navette ou de colza avec des matières pulvérulentes comme le graphite, le blanc de plomb, un oxyde de zinc et à chauffer et arroser le mélange avec de l'acide sulfurique et du chlorure de soufre. Le produit est lavé à l'alcali et à l'eau, puis incorporé au caoutchouc.

Description. — Exemple : 2 275 grammes de graphite pulvérisé sont mélangés avec 2 275 d'huile de navette et on chauffe à 43° C. On arrose ensuite avec 248 grammes d'acide sulfurique à 60 % et 186 grammes de chlorure de soufre ; on agite vivement, le produit granulé est pulvérisé et lavé avec une solution faible de soude.

Nouveau mode de coagulation du caoutchouc, par Société Bapst et Hamé. — (Br. 294799. — 29 novembre 1899. — 17 mars 1900.)

Objet du brevet. — Nouveau mode de coagulation du caoutchouc par la chaleur consistant à chauffer le latex à 100-130° C.

CUIRS ET PEAUX. — TANNERIE. — CORROIERIE. — MÉGISSERIE

Perfectionnement dans la fabrication et le finissage du cuir, par Lappe, rep. par Thirion. — (Br. 292122. — 29 août 1899. — 11 décembre 1899.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but le finissage du cuir destiné au devant de chaussures et aux revers de bottes.

Description. — On nourrit et sèche la peau qui n'a pas été gonflée, puis on tanne avec gambir, quebracho ou autre par l'emploi des liquides gras et on sèche comme à l'ordinaire ; on teint le côté intérieur en noir bleu et on lisse et sèche, harde et pare, puis on assaisonne avec : lazulite, 0,284 kil. ; fer, 0,035 kil. ; campêche, 0,284 lit. ; sang, 0,568 lit. ; nigrosine, 0,284 lit., on sèche de 49 à 82° C., on satine, harde ; on assaisonne de nouveau et on recommence une troisième fois l'assaisonnement et la série d'opération de satinage et de hardage ; le cuir est fait et prêt à êtrelivré à la consommation.

Procédé perfectionné de traitement du cuir et autres substances analogues, par Arthur, à Ballarat, colonie Victoria, rep. par Lavoix et Mosès. — (Br. 292406. — 9 septembre 1899. — 19 décembre 1899.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de rendre le cuir imperméable et inaltérable.

Description. — On prend : cuir tanné bien sec, on le traite d'abord par un mélange fait avec 5 livres d'alun, 5 livres de craie, 3 livres de très bonne colle dans environ 30 litres d'eau. Quand il est imprégné, on le retire, le sèche et le trempe dans une solution faite avec 10 livres d'asphalte, 1 livre de caoutchouc, 9 livres environ d'essence de térébenthine, de naphte ou autre dissolvant, 12 livres de paraffine, 12 livres de cire d'abeille, 4 livres d'acétate de plomb dissous dans l'huile. On réduit en consistance voulue avec de l'huile de lin bouillie, de la paraffine, on agite et chauffe jusqu'à masse homogène. Le cuir, avant d'être trempé dans cette solution, doit être bien sec et, pour cela, il faut le chauffer dans un courant d'air chaud à 130° Fahremheit.

Procédé d'extraction des jus tanniques, par Faure, rep. par Chassevent — (Br. 293434. — 17 octobre 1899. — 31 janvier 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à défibrer le bois, soit avant, soit après un premier épuisement, de manière à obtenir un plus grand rendement.

Procédé pour marbrer le cuir. — (Br. 294574. — 22 novembre 1899. — 9 mars 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprégner par endroits le cuir avec des substances empêchant le colorant de se fixer, telles que : alun, alcalis, etc.

Procédé de fabrication d'un vernis pour cuir, par Mohr, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 294613. — 25 novembre 1899. — 12 mars 1900.)

Objet du brevet. — Vernis composé de sels de fer, de ferrocyanure et de ferricyanure de potassium, mélange d'huile de lin, de terre grasse, de pouzzolane, etc.

Description. — 1 partie et demie de chlorure de fer, 1 partie et demie de sulfate de fer, 1 partie et demie de ferrocyanure de potassium, 1 partie et demie de ferricyanure de potassium sont pulvérisées et additionnées de 100 parties d'huile de lin. On chauffe pendant 2 heures et on ajoute un mélange

composé de 1 partie de terre grasse naturelle grisâtre, de 1 partie de pouzzolane, 12 parties de terre d'infusoires, puis 3 parties d'huile de vernis et 3 parties d'huile de lin oxydée.

Procédé et composition perfectionnée pour la mégisserie des peaux, par Adler, rep. par Chassevent — (Br. 295213. — 12 décembre 1899. — 29 mars 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les peaux à l'action d'une solution d'alun de chrome en présence d'alun de potasse.

Description. — *Exemple :* Pour 45 kilogrammes environ de peaux prêtes pour le tannage, on ajoute dans 9 litres d'eau 1 kilogramme et demi environ de sulfate double d'alumine et 3 kilogrammes de sel de cuisine ; puis on fait une seconde solution avec 4,500 kil. d'hyposulfite dans 14 litres d'eau chaude et l'on agite pendant 15 à 20 minutes environ. Si les peaux sont trop amincies par l'hyposulfite, on fait un troisième bain avec 1 livre d'alun et 1 kilogramme de chlorure de sodium, l'on ajoute cette solution aux précédentes et l'on y plonge les peaux.

METALLURGIE. — FER ET ACIER. — ELECTROCHIMIE

Nouveau procédé de traitement des fontes et aciers, par Jolicard, 8, cours Charlemagne, à Lyon. — (Br. 292330. — 9 septembre 1899. — 16 décembre 1899.)

Objet du brevet. — Procédé reposant sur la pulvérisation fine et le mélange intime de tous réactifs chimiques nouveaux ou déjà employés en sidérurgie et en même temps sur leur mode d'introduction dans le bain métallique, fonte ou acier, au moyen d'un distributeur mécanique continu.

Procédé pour le décapage électrochimique des surfaces métalliques, par Société Vereinigte Electricitats Actiengesellschaft, rep. par Nauhardt. — (Br. 292333. — 6 septembre 1899. — 16 décembre 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le métal à décaper à l'action d'un électrolyte tel que les ions, l'anion surtout, attaquent superficiellement le métal formant l'anode et forment un sel soluble et le cathion du sel soluble est tel qu'il se forme secondairement un hydroxyde soluble à la cathode inattaquable. Les deux produits des ions (sel métallique et hydroxyde soluble) doivent, pendant leur décomposition mutuelle dans le bain, précipiter sous forme insoluble le métal décapé de l'anode, lequel peut être facilement récupéré comme produit secondaire.

Perfectionnements apportés à la fabrication des plaques de blindage, par Benthall, rep. par Assi et Genès. — (Br. 293010. — 30 octobre 1899. — 10 janvier 1900.)

Objet du brevet. — Plaques de blindage à face antérieure très dure et à face postérieure et corps doués d'une grande solidité alliée à de la flexibilité.

Description. — On prépare un acier ainsi composé : carbone, 0,5 à 0,7 %; manganèse, 0,7 à 1 %; silicium, 0,25 à 0,4 %; nickel, 3 à 6 %; chrome, 0,5 à 1 %. Couler en lingot, laminer à l'épaisseur voulue, en séparant la masselotte. Cette plaque, encore chaude, est placée dans un four à réchauffer à une température de 760° C. environ, et on la façonne pendant qu'elle est encore chaude, puis on la replace dans un four à réchauffer, l'on porte à 670° C. pendant 12 à 24 heures, et on la dépose sur des supports, de telle sorte que l'on puisse circuler librement au-dessus et au-dessous ; on laisse refroidir complètement. La plaque est alors dans un état voulu pour être facilement travaillée, coupée, percée, etc.

Pour durcir, on opère de la façon suivante, si le pourcentage en nickel est peu élevé : La plaque est chauffée à 900° dans un four à réchauffer pendant 8 à 16 heures, suivant l'épaisseur; on la place de nouveau sur les supports et on la laisse refroidir. On réchauffe à 700° C. et on immerge de champ dans l'eau, de préférence, courante ; on la couche alors dans du sable, la face antérieure de la plaque faisant saillie au-dessus du lit de sable, sur une hauteur égale à l'épaisseur que l'on désire durcir. Chauffer ensuite entre 760° C. et 815° C., jusqu'à ce que la face postérieure atteigne 425° C. à 480° C. On replace de champ dans un réservoir et l'on fait couler l'eau sur sa face antérieure, jusqu'à ce que le réservoir soit plein et la plaque complètement immergée. On obtient, quelquefois un durcissement suffisant en soufflant de l'air sur la face antérieure.

Lorsque la plaque est plus riche en nickel, par exemple 4 à 6 %, les différentes phases décrites de chauffage à 900°, de refroidissement, puis de rechauffage à 700° C. et d'immersion peuvent être supprimées. L'ordre de chauffage des plaques ayant le plus haut pourcentage en nickel peut être ainsi modifié. D'abord, la plaque est chauffée à 900° C. et refroidie complètement, puis on la porte à 670° C., on laisse refroidir. Si on la trouve trop dure pour pouvoir être coupée facilement, on la chauffe à la température d'environ 600° C. et on laisse refroidir, puis on plonge dans l'eau, après quoi on la couche dans le sable et on durcit la face antérieure.

Procédé de fabrication de feuilles, plaques ou tôles d'acier ou de fer, recouvertes sur l'une ou les deux faces d'une proportion déterminée de cuivre, par Barazer. — (Br. 294266. — 13 novembre 1899. — 2 mars 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à souder ensemble par pression deux plaques chauffées : l'une de tôle, recouverte d'une couche de cuivre galvanique ; l'autre, de cuivre électrolytique, sur laquelle on a déposé une couche de cuivre galvanique.

Description. — On prend un lingot d'acier de 10 à 5 centimètres carrés de section, par exemple, les épaisseurs variant de 3 à 5 centimètres, on décape la surface et l'on dépose une couche de cuivre galvanique, puis on chauffe ces plaques; d'autre part, on prépare des plaques de cuivre électrolytiques, sur lesquelles on dépose aussi une couche de cuivre galvanique, on les chauffe. On met en contact les plaques d'acier et de cuivre chaudes, de telle sorte que les couches de cuivre galvanique soient en contact et l'on soumet à une forte pression sous presse hydraulique ; enfin, on passe au laminoir pour donner l'épaisseur voulue.

MÉTAUX AUTRES QUE LE FER

Perfectionnements aux bains de zinc galvanique, par Bassendahl, rep. par Blétry. — (Br. 292062. — 26 août 1899. — 8 décembre 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter aux bains de zinc, pour supprimer la tendance du dépôt à s'écouler et pour obtenir un dépôt uniforme aux endroits en relief et en creux, des sels de cadmium en petite quantité et des combinaisons phosphatées ou pyrophosphatées pour éviter la mollesse du dépôt qui résulte de l'addition de cadmium.

Description. — *Exemple :* 1 kilogramme de sulfate de zinc commercial, 460 grammes de pyrophosphate de sodium anhydre sont mélangés en solution ; le précipité est dissous dans 2 kilogrammes de pyrophosphate de sodium anhydre ; on dissout 70 grammes de cyanure de potassium et on mélange les deux liqueurs. On emploie des anodes en zinc et une tension de 4 volts pour électrolyser.

Procédé de production de précipités résistants de métaux sur l'aluminium, par Mies, rep. par Chassevent. — (Br. 292276. — 4 septembre 1899. — 15 décembre 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire bouillir l'aluminium dans une solution acidulée d'un mélange de sulfate de magnésie et phosphate de sodium ou d'un composé phosphaté quelconque, ou d'un composé quelconque capable d'attaquer l'aluminium, et à procéder, après le lavage, au travail de précipitation des solutions de sels métalliques avec ou sans l'aide d'un courant électrique.

Perfectionnements au procédé de placage de l'aluminium, par Ryan, rep. par Matray. — (Br. 292584. — 16 septembre 1899. — 22 décembre 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant d'abord à nettoyer l'aluminium en solution alcaline, puis en solution acide, à le revêtir d'une couche de mercure et à l'immerger dans les solutions du métal à fixer au moyen de l'électricité.

Description. — Plonger d'abord les objets en aluminium dans un bain de savon bouillant, puis rincer à l'eau bouillante et laver à l'eau courante. On immerge ensuite dans l'acide chlorhydrique à 15° B.; rincer, passer dans une solution de cyanure de potassium à 20° Bé, rincer et plonger dans une solution d'acide phosphorique à 50° Bé pendant 10 minutes; puis on rince et replonge dans le cyanure de potassium et ensuite dans une solution amalgamante, composée de 240 grammes de chlorure d'ammonium par litre et de 30 grammes de bichlorure de mercure. La solution doit marquer 12° Bé ; on rince dans une solution de potasse caustique ou toute autre à l'ébullition, puis on passe dans les solutions de métal à fixer. Ces solutions sont faites avec 15 grammes de chlorure d'argent et 1 100 grammes de cyanure de potassium pour 4 litres d'eau, ou 18 grammes de chlorure pour la même quantité d'eau et de cyanure ; enfin 370 grammes de chlorure d'ammonium, 370 de cyanure de potassinm, 600 de carbonate de cuivre, 30 grammes de carbonate de zinc, 4,500 lit. d'eau. La solution doit marquer 12° Bé ; on emploie des anodes en laiton, le courant est de 3 volts et 25 ampères.

Perfectionnements dans les alliages d'aluminium et dans la fabrication de pièces coulées avec ces alliages, par Adams, rep. par Assi et Genès. — (Br. 293400. — 17 octobre 1099. — 29 janvier 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre l'alliage à l'action d'un refroidissement rapide et entre certaines limites de température bien définies, et telles que la chaleur soit prise à la masse fondue à une vitesse aussi uniforme que possible. Il suffit d'entourer la masse d'un moule métallique d'épaisseur suffisante et que l'on refroidit au moyen d'un réfrigérant. Il faut, pour obtenir de bons résultats, que la réfrigération se fasse pour une pièce de 8 centimètres d'épaisseur environ, à une vitesse d'au moins 1/5 de calorie par seconde ou 2 calories au plus.

Perfectionnements dans le traitement des minerais d'étain, par de Becchi. — (16 octobre 1899. — 27 janvier 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à griller le minerai avec du sel marin, additionné ou non de pyrite, suivant la composition du minerai. Ce procédé s'applique aux minerais sulfurés contenant du plomb, de l'argent, du fer, de l'étain, du cuivre et de l'antimoine. Sous l'influence du grillage, l'antimoine se volatilise sous forme de chlorure. Il se volatilise en même temps de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique, que l'on peut recueillir et utiliser. Le produit du grillage contient un mélange d'oxyde d'antimoine, du sulfate et de l'oxyde de plomb et de l'acide stannique. Ce dernier est enlevé à l'état de stannate de soude après enlèvement de l'antimoine par l'acide chlorhydrique. Le résidu contient du plomb, de l'argent et du fer. On traite par les moyens connus pour retirer du plomb d'œuvre les métaux précieux. Quant au stannate de soude, on le décompose par un lait de chaux ou bien par un courant d'acide carbonique qui précipite l'acide stannique, et on récupère la soude par un lait de chaux, qui décompose le carbonate formé.

Procédé de traitement des sulfures métalliques et minerais sulfurés, par Bullier et la Société des carbures métalliques. — (Br. 294264. — 13 novembre 1899. — 2 mars 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire agir le carbure de calcium sur les sufures fondus.

Description. — *Exemple :* 100 kilogrammes de sulfure de cuivre sont additionnés d'un fondant mélangé à 50 kilogrammes de carbure de calcium contenant 80 à 85 % de carbure réel : on obtient, au bout d'une heure, un lingot de cuivre de 32 kilogrammes.

Perfectionnements dans la préparation du chlore destiné à être employé dans l'extraction des métaux de leurs minerais, par Sturge, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 294483. — 20 septembre 1899. — 8 mars 1900.)

Objet du brevet. — Traitement de chlorure de chaux par l'alun d'ammoniaque, de potasse, les sulfates ferrique et ferreux, le sulfate d'alumine, etc.

Application du carbure de calcium à l'extraction des métaux de leurs minerais ainsi qu'au nettoyage des métaux, par SOCIÉTÉ SIEMENS et HALSKE, rep. par BRANDON. — (Br. 294621. — 23 novembre 1899. — 13 mars 1900.)

Objet du brevet. — Procédé qui consiste à traiter à chaud une combinaison chlorée du métal avec un sulfate ou un carbonate d'oxyde métallique et du carbure de calcium dans le but d'extraire les métaux de leurs minerais sulfurés que l'on grille avec du chlorure de sodium pour leur transformation en chlorure mélangé de sulfate, ou à nettoyer les métaux en les débarrassant de leurs oxydes, ou à préparer des alliages. Procédé permettant d'obtenir une température élevée telle que celle nécessaire au brasage et au soudage à chaud.

Nouveau métal aluminium et argent dit « Argentalum » et son procédé de fabrication, par BARAZER, rep. par LAVOIX et MOSÈS. — (Br. 294658. — 24 novembre 1899. — 13 mars 1900.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un métal aluminium sous forme de feuilles de tôle d'aluminium recouvertes d'argent sur les deux faces consistant à déposer du cuivre galvanique sur l'aluminium, à chauffer et laminer, puis à déposer une couche d'argent galvanique, chauffer et laminer à chaud avec des feuilles d'argent électrolytique que l'on a placées dessus.

Procédé perfectionné pour allier le cuivre à un autre métal, par SOCIÉTÉ MARILLIER et ROBELET. — (Br. 294555. — 21 novembre 1899. — 9 mars 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à recouvrir d'un fondant le métal que l'on veut recouvrir de cuivre et à le tremper dans un bain de cuivre en fusion.

Le fondant est composé de : silice, 31,25 %; carbonate de calcium, 25 %; carbonate de sodium 25 %; limaille de fer, minerai de fer riche, sulfate de fer, 12,50 % ; et sulfate de cuivre, 6,25 %.

Procédé de soudure autogène des métaux en général et de l'aluminium en particulier, 28 novembre 1899. — 16 mars 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi d'un courant de métal en fusion, circulant autour de deux parties à souder, de bas en haut, dans un conduit ménagé dans un moule, conduit dont le diamètre dépend de l'épaisseur à souder.

Procédé d'extraction de l'or de ses minerais ou des produits métallurgiques en contenant, par SOCIÉTÉ GÉNÉRALE POUR L'EXTRACTION DE L'OR, rep. par FAYOLLET. — (Br. 294819. — 30 novembre 1899. — 19 mars 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les minerais ou les matières, contenant de l'or, grillées ou non, avec du chlore ou du brome, à laver le produit de la réaction, et réduire l'or par l'acide sulfureux ou l'hydrogène sulfuré.

Nouveau procédé et appareil de production du zinc, par BABÉ et TRICART, rep. par THIRION. — (Br. 294831. — 30 novembre 1899. — 19 mars 1900.)

Objet du brevet. — Chauffer dans des cornues spéciales un mélange de minerai de zinc avec un mélange de charbon et de carbonate de sodium.

Description. — On introduit 1 tonne de minerai de zinc avec 150 kilogrammes de carbonate de sodium et 100 kilogrammes de charbon, dans des cornues constituées par une terre réfractaire et garnies intérieurement d'une enveloppe de fer mince. Entre le fer et la terre, on a coulé un mélange de magnésie, 95 parties, et chaux éteinte, 5 parties. A une température élevée, le fer se remollissant, fait corps avec la matière ci-dessus, d'où un appareil très résistant et pouvant servir très longtemps.

Perfectionnement dans le traitement des minerais sulfurés, par SWINBURNE et ASHCROFT. — — (Br. 295108. — 9 décembre 1899. — 28 mars 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les minerais sulfurés, de composition complexe, par du chlore, surtout ceux de Brocken-Hill.

Description. — On fait, avec du chlorure de zinc fondu, ou un mélange de ce chlorure et de sel marin et le minerai, une pâte que l'on traite dans un convertisseur par du chlore, qui est envoyé par le bas à une température convenable. Le chlore est vite absorbé et le soufre est mis en liberté quand les sulfures sont transformés en chlorures. On oxyde le fer et le manganèse, puis on précipite par de l'oxyde de zinc et on sépare les différents métaux, plomb, or et argent, par les méthodes connues.

Nouveau genre d'alliages d'aluminium et de cobalt, par BAUDELET, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 295384. — 18 décembre 1899. — 2 avril 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à appliquer le cobalt aux alliages d'aluminium avec le cuivre, le maillechort, etc.

Description. — Soit un alliage aluminium, cuivre et cobalt. On prend les proportions suivantes : 1° cuivre, 800 ; cobalt, 200 ; aluminium, 3 000. Avec ce premier alliage, on fait l'alliage définitif et l'on prend : alliage riche, 200 ; Alliage riche : aluminium, 800 ; 2° aluminium, 3 000 ; cobalt, 200 ; maillechort, 200. Alliage définitif : alliage riche, 200 ; aluminium, 800.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis

MÉTALLURGIE. — MÉTAUX AUTRES QUE LE FER

Procédé de traitement de minerais sulfurés et de produits miniers au four électrique, par Prof. Dieffenbach, rep. par de Mestral — (Br. 295913. — 5 janvier 1900. — 23 avril 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter par le four électrique les minerais sulfurés, tels que ceux de zinc, par exemple, mélangés ou non d'oxyde ou autres produits oxygénés et de charbon, de telle sorte que le zinc se volatilise soit à l'état métallique, soit à l'état d'oxyde, que l'on traite ensuite pour obtenir le métal. Ce procédé s'applique aux autres minerais sulfurés, tels que ceux de plomb, de cuivre, de nickel, de cobalt, etc.

Procédé d'émaillage, par Walermon, à Pompton Plains, Etat de New-Jersey (E. U. A.), rep. par Thirion — (Br. 295969 — 8 janvier 1900. — 25 avril 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire rapidement l'émail, à l'appliquer sur la surface métallique à traiter et à soumettre ensuite cette surface à l'action d'une chaleur électrique uniforme subitement dirigée sur la couche entière d'émail, tout en conservant à l'ensemble de l'article une température relativement basse.

Nouveau procédé de fabrication des plaques de platine d'or et d'argent, par Bourdillon, à Marseille. — (Br. 299193. — 1er septembre 1899. — 12 décembre 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fixer soit sur un lambeau, soit sur une lame métallique non altérable dans le bain, la plaque, et à recouvrir d'un côté d'une couche métallique par voie électrolytique. Le lambeau ou la plaque est placé à la cathode et plongé dans le bain galvanique.

POUDRES ET MATIÈRES EXPLOSIVES

Procédé de fabrication d'explosifs de sûreté, par Von Dahmen, rep. par Blétry. — (Br. 293553. — 21 octobre 1899. — 5 février 1900.)

Objet du brevet. — Emploi des acides acétique, tartrique ou citrique, pour la fabrication d'explosifs à grande force d'éclatement.

Description. — *Exemple :* 1° 16,5 de dinitrobenzol, 79 de nitrate d'ammoniaque, 4,5 d'acide acétique ; 2° 11,2 de dinitrobenzol, 8,5 de nitrate d'ammoniaque, 1,4 d'acide acétique, 1,9 d'oléine ; 3° 73 de nitrate de soude, 21,7 de dinitronaphtaline, 5,25 d'acide acétique ; 4° nitroglycérine 93, acétate de soude, 7.

Perfectionnements apportés aux explosifs, par Ross et Cairney. — (Br. 294647. — 24 novembre 1899. — 13 mars 1900.)

Objet du brevet. — Production d'explosifs à base de chlorate.

Description. — On prend : 1° 87 % de chlorate de potasse, 3 % de charbon de bois, 7 % de paraffine ou autre substance convenable ; 2° 75 % de chlorate de potasse, 6 % de bioxyde de manganèse, 6 % de charbon, 9 % de paraffine, 4 % de vaseline.

Nouveau procédé de préparation de picrates, par Charles Girard, rep. par Thirion. — (Br. 295670. — 27 décembre 1899. — 12 avril 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à dissoudre l'acide picrique dans l'huile de ricin et à saturer par un oxyde ou un carbonate ; on enlève l'huile au moyen d'un solvant volatil, tel que benzine, alcool, etc., ou bien on peut remplacer l'huile par un dissolvant volatil ; on emploie au minimum 5 kilogrammes d'huile pour 10 d'acide picrique.

Application aux explosifs des picrates préparés au sein de l'huile, par Charles Girard, rep. par Thirion. — (Br. 295671. — 27 décembre 1899. — 12 avril 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à introduire dans la préparation des explosifs les picrates préparés dans l'huile.

Description. — *Exemple :* Perchlorate de potasse, 75 parties ; nitronaphtaline, 14 parties ; picrate de potasse, 4 ; huile de ricin, 7. Peser l'huile, 70 kilogrammes, puis ajouter 32 kilogrammes d'acide picrique, agiter, puis ajouter sous forme de lessive à 45° B., 8 kilogrammes d'hydrate de potasse. On agite et chauffe légèrement si cela est nécessaire ; la réaction est terminée quand la réaction est neutre. On ajoute la nitronaphtaline en chauffant à 80-90° C. On la dissout et ajoute le perchlorate pulvérisé.

Autres formules :

Chlorate de potasse	80			80				
Nitronaphtaline	12	11	11					9
Picrate de potasse	2	3	4	4	5	4	5	5
Huile de ricin	6	6	6	10	9	10	9	6
Perchlorate de potasse		80			75	80		45
Nitrate de potasse			79				78	35
Charbon de bois				6	11	6	8	

Application de l'huile solidifiée à la fabrication des explosifs, par Charles GIRARD, rep. par THIRION. — (Br. 295754. — 30 décembre 1899. — 18 avril 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à solidifier l'huile par addition de savon complètement sec.

Description. — Sécher du savon à 120 130° C., puis on ajoute de l'huile dans la proportion de 10 à 15 %. On chauffe 2 à 3 heures à 150-170 C°., on filtre au besoin. Ce produit est semi-fluide on le coule en pot à 40° C. Pour incorporer des produits, on chauffe à 80° C. *Exemple :* 1° chlorate de potasse, 70 ; huile solidifiée, 20 ; 2° perchlorate, 80 ; huile, 20 ; 3° chlorate de potasse, 80 ; nitronaphtaline, 6 ; huile solidifiée, 14 ; 4° perchlorate de potasse, 75 ; huile solidifiée, 16 ; nitronaphtaline, 4 ; picrate de potasse, 2 ; 5° chlorate, 80 ; huile solidifiée, 16 ; azobenzol, 4 ; picrate de potasse, 2.

CÉRAMIQUE

Nouvelle matière colorée, par LACHATELIER, rep. par JOSSE. — (Br. 292947. — 30 septembre 1899. — 10 janvier 1900.)

Objet du brevet. — Matière colorée bleue, imitant le bleu ancien, et constituée par un silicate de cuivre ou de baryum.

Description. — Mélange pur : silice, 80 ; carbonate de baryte, 49 ; oxyde de cuivre, 20 ; on cuit à 1050°, le mélange est finalement broyé pendant 1 heure.

Mélange à fond alcalin. — Silice, 75 ; carbonate de baryte, 53 ; oxyde de cuivre, 14 ; bicarbonate de sodium, 8,4 ; cuire à 1200°, puis à 1000, pendant 1 heure.

Mélange argileux. — Silice, 75 ; carbonate de baryte, 54 ; oxyde de cuivre, 18 ; argile blanche, 15.

Bleu de baryte		Verre bleu	
Silice	60	Silice.	120
Bioxyde baryum	38,2	Cuivre	12
Oxyde de cuivre.	12	Carbonate sodique	40
Bicarbonate sodique	2,4	Chauffer à fusion	
Cuire entre 950° et 1000°.			

On peut introduire, dans le mélange primitif, la baryte à l'état de silicate de baryum, préparé avec : sable quartzeux, 300 ; carbonate de baryum 900 à 1000, et obtenir une matière colorée bleue avec : silicate barytique, 106 ; verre bleu 155; on mélange avec de l'eau, on moule et cuit.

Nouveau produit industriel susceptible d'être moulé et son procédé de fabrication, appelé « Mateine », par SOCIÉTÉ GÉNÉRALE DES GRAVURES INDUSTRIELLES, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 295636. — 26 décembre 1899. — 11 avril 1900.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une matière opaque composée comme éléments essentiels : de silice, de chlorure de sodium ou de potassium, de phosphate de chaux, de chaux et de spath fluor.

Description. — On mélange : silice en poudre, 40 parties ; chlorure de sodium ou de potassium (cendres de genêts ou de bruyères), 18 ; calcaire, 20 ; phosphate de chaux (os de mouton calcinés), 2,4 ; oxyde d'arsenic (?) 1,2 ; chaux éteinte à l'eau, 6,4 ; spath fluor pulvérisé, 12.

Cette matière fond à 1500-1800° C. On chauffe deux à trois jours consécutifs, pour obtenir un produit régulier, puis on recuit quatre à cinq jours la matière une fois moulée pour éviter la gerçure.

PHOTOGRAPHIE

Procédé de fabrication de pellicules photographiques, par MYER, rep. par THIRION. — (Br. 292095. — 26 août 1899. — 8 décembre 1899.)

Objet du brevet — Procédé consistant à préparer une émulsion de phosphate d'argent.

Description. — On mélange une solution de 1 gramme de nitrate d'argent à une solution très diluée de phosphate de sodium On lave et on fait 16 centimètres cubes, puis on ajoute 5 grammes d'acide tartrique, dissous dans 5 centimètres cubes d'eau, en agitant vivement. On obtient une gelée occupant 32 centimètres cubes. En ajoutant une émulsion de bromure d'argent à cette gelée de phosphate, on obtient une émulsion d'une sensibilité considérable, il en est de même lorsqu'on ajoute de l'acide citrique.

Obtention de pellicules ou de clichés photographiques colorés, par TRILLAT, rep. par THIRION. (Br. 292394. — 8 septembre 1899. — 19 décembre 1899.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de transformer le précipité disséminé d'argent dans la pellicule, et formant l'image par son plus ou moins d'épaisseur, en un précipité formé non plus par des grains, mais par des lames continues, lesquelles, par leur faible épaisseur, leur nombre et leur nature, sont susceptibles de fournir de vives colorations visibles par réflexion (C'est tout simplement le phénomène des lames minces).

Description. — Pour cela, on soumet la pellicule placée sur un support et nettoyée, polie, durcie et très mince, à l'action de vapeurs d'acide nitrique qui solubilise l'argent, puis, on reprécipite l'argent à l'état de sulfure par un courant d'hydrogène sulfuré.

Fabrication perfectionnée de pellicules photographiques incombustibles de longueur indéfinie, par MACAIRE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 293397. — 8 septembre 1899. — 19 décembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à étendre sur du papier blanc ou de couleur servant de support temporaire et couché d'un revêtement glacé donnant une surface parfaitement unie, un enduit

formé de sulfate de baryum en suspension dans l'eau à 50 %, et de gélatine dans la proportion de 5 %. Quand ce revêtement est sec on en applique un autre formé de gélatine, rendue insoluble par de l'alun de chrome. On applique une couche de cire dissoute dans le benzène ou autre, ou une couche de caoutchouc au lieu de cire. Quand cette couche est sèche, on applique encore une couche de cire ou de caoutchouc, une pellicule de collodion à 3 % de cellulose, puis une couche de gélatine ou de caséine à 10 %, enfin, on termine par une couche de collodion à 3 % qui rend la gélatine complètement inaltérable à l'eau.

Nouveau procédé pour obtenir des photographies en couleur, par Kung, rep. par Gudmann. — (Br. 292811. — 26 septembre 1899. — 5 janvier 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à frotter avec de la cire, de la paraffine ou autre substance analogue, le cliché négatif fixé, à y coller ensuite à l'aide d'une colle transparente (gélatine, gomme arabique, etc.) une feuille transparente (feuille de papier, de gélatine, etc.), puis, à enduire cette feuille de gomme arabique ou autre substance adhésive soluble. Après cela, la surface est couverte de solutions de bitume ou de gélatine chromée colorées différemment, conformément aux couleurs de l'original. On expose ensuite à la lumière sans employer aucun chassis-presse, et on développe et détache la feuille du cliché négatif. On monte alors, comme d'habitude, le positif sur du carton ou autre support et, finalement, après avoir mouillé, on détache la feuille transparente.

Nouveau procédé de préparation de papiers photographiques, par Société anonyme de plaques et papiers photographiques, A. Lumière et ses fils, rep. par Rabilloud. — (Br. 29535. — 19 décembre 1899. — 7 avril 1900.)

Objet du brevet. — Emploi des sels métalliques au maximum de la saccharine, pour la préparation de papiers photographiques.

Nouveaux affaiblisseurs de l'image photographique aux sels d'argent, par Société anonyme des plaques et papiers photographiques, A. Lumière et ses fils, rep. par Rabilloud. — (Br. 295864. — 4 janvier 1900. — 20 avril 1900.)

Objet du brevet. — Emploi des peroxydes de cérium ou de titane, en solution aqueuse, comme affaiblisseurs des images aux sels d'argent.

COMBUSTIBLES. — ECLAIRAGE ET CHAUFFAGE

Perfectionnements apportés à la fabrication des allumettes au sesquisulfure de phosphore, par Blanc, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 292799. — 27 septembre 1899. — 5 janvier 1900.)

Objet du brevet.— Perfectionnement consistant à dissoudre le sesquisulfure dans le sulfure de carbone.

Description. — On prend : sesquisulfure de phosphore, 6,5 ; chlorate de potassium, 22 parties ; ocre, 14 ; oxyde de zinc, 5 ; verre pilé, 10 ; colle, 14 ; eau, 29 à 32 parties. On dissout le sesquisulfure dans le sulfure de carbone (90 à 100 centimètres cubes pour 100 grammes de sesquisulfure), on ajoute la solution de colle qui doit être à une température de 40° C., on agite énergiquement pour obtenir une émulsion parfaite en 10 minutes, et on ajoute le reste du mélange. Pour l'usage, on fait subir à la pâte un réchauffage à 30-40° C. ; le trempage se fait sur une plaque de fer légèrement chauffée (30-40° C.), sans dépasser cette température.

Perfectionnements apportés à la fabrication des manchons à base d'oxyde de thorium, pour l'éclairage par l'incandescence, par Langhans, rep. par Assi et Genès. — (Br. 293183. — 9 octobre 1899. — 19 janvier 1900.)

Objet du brevet. — Fabrication, pour l'emploi sur des becs à incandescence, soit de manchons squelettes pour supporter une matière incandescente soit de manchons incandescents par leur propre matière. Procédé caractérisé par l'emploi, pour l'imprégnation du tissu formé en manchon, d'une liqueur consistant dans une solution aqueuse contenant de l'acide silicique, des sels de thorium, de cérium, de zirconium, et un sel alcalin. Ces sels sont dosés de manière qu'il se produise par la cuisson du tissu imprégné une combinaison de la nature du verre dans laquelle les éléments des composants, acides, silice et zircone, existent chacun dans la proportion de 1 molécule pour 4 molécules au moins de thorium dans le cas des manchons squelettes, et de 8 molécules de thorium pour les manchons incandescents, la dose de l'oxyde cérique étant, de préférence, de 1 % de la proportion d'oxyde thorique avec addition à la mixture indiquée d'un composé alcalin du groupe RO, en particulier du béryllium ou du thallium.

Description. — Exemple : Manchon squelette. — 4 molécules de thorium : 5,443 gr. de nitrate basique de thorium (48,5 % d'oxyde) ; 0,690 de nitrate basique de zircone (44,27 % d'oxyde) ; 0,612 de silicate de soude (48 % d'eau) ; 0,138 de nitrate cérique (38 % d'oxyde).

Manchon incandescent. — 20 molécules de thorium : 6,804 gr. de nitrate basique de thorium ; 0,172 de nitrate basique de zircone ; 0,153 de silicate sodique cristallisé ; 0,087 de nitrate cérique.

Procédé de fabrication de coke métallurgique, par Société anonyme des combustibles intensifs, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 293438. — 17 octobre 1899. — 31 janvier 1900.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de coke métallurgique par addition à la houille pulvérisée d'une substance riche en carbone, soluble ou rendue soluble, destinée à produire à l'état naissant, dans le four à coke, du carbone fixe de cémentation qui sert à souder les parcelles de coke pour la dissociation, à haute température, de la substance additionnée. La matière, ainsi employée, est de la mélasse, du goudron ou du brai.

Nouvelles allumettes ou allumettes perfectionnées, par Jones et Bates, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 293975. — 4 novembre 1899. — 2 février 1900.)
Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'allumettes sans phosphore.
Description. — Chlorate de potasse en poudre, 3,5 p. ; sulfure d'antimoine, 1/2 partie ; thiosulfate de cuivre, de bismuth, d'étain ou tout autre métal lourd, 1 partie ; bioxyde de manganèse, 1/5 partie ; bichromate de potasse, 1/4 ; pour 300 parties de ce mélange, on prend une partie de prussiate rouge de potasse que l'on ajoute, et on fait une pâte avec de l'eau et de la gélatine neutre.

Procédé de régénération applicable aux lampes à incandescence, à fil d'osmium, par Auer von Welsbach, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 295175. — 12 décembre 1899. — 25 mars 1900.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à débarrasser les lampes du dépôt d'osmium amorphe qui les rend opaques en faisant arriver des gaz oxydants dans l'ampoule chauffée à des températures auxquelles l'osmium en fil ne s'altère pas, mais l'osmium pulvérulent s'attaque.

Procédé de conductibilité des oxydes terreux tels que la magnésie, l'alumine, etc., en vue de leur emploi dans les lampes électriques à incandescence, par Patrouillard, rep. par Matray. — (Br. 295765. — 30 décembre 1899. — 18 avril 1900.)
Objet du brevet. — Réduire en poudre les oxydes non réductibles par le charbon, tels que la magnésie et l'alumine, etc., puis mélanger et malaxer à chaud avec des hydrocarbures, tels que le goudron de houille. On travaille le produit, de manière à obtenir une masse très homogène, puis on passe à la presse et à la filière hydraulique et l'on cuit à une température élevée et en atmosphère réductrice. Les hydrocarbures sont décomposés, il reste du carbone bien lié aux bases.

Procédé de fabrication d'allumettes sans phosphore et inflammables par friction sur toutes surfaces, par Foy et Kirschner. — (Br. 295651. — 27 décembre 1899. — 12 avril 1900.)
Objet du brevet. — Fabrication d'allumettes par l'emploi d'un mélange d'un ou de plusieurs bichromates monobasiques et d'un ou de plusieurs chlorates.
Description. — *Exemple :* 245 parties de chlorate de potasse, 96 parties de soufre, 10 parties d'oxyde de cuivre, 5 parties de bichromate de potasse, 5 parties de matière collante.

Genre d'allumettes et son procédé de fabrication, par Rosenthal, rep. par Assi et Genès. — (Br. 293054. — 4 octobre 1899. — 12 janvier 1900.)
Objet du brevet. — Allumettes sans phosphore.
Description. — *Exemple :* Thiosulfate de cuivre, 5 parties ; sulfocyanure de cuivre, 10 parties ; chlorate de potasse, 40 parties ; verre pulvérisé, 9 ; sulfure d'antimoine, 3 ; sulfate de chaux, 3 ; soufre, 4 ; solution de colle forte à 10 °/₀, 26 parties.

MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

Procédé de fabrication d'une masse pierreuse, bitumineuse, pour corps isolateurs électriques souterrains, par Jungbluth, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 292652. — 19 septembre 1899. — 28 décembre 1899.)
Objet du brevet. — Matière constituée par du carbonate de chaux, de l'asphalte et de la sélénite.
Description. — On prend, par exemple, 75 °/₀ de carbonate de chaux, 20 °/₀ d'asphalte et 5 °/₀ de sélénite.

Préparation de grès calcaires inattaquables et indestructibles par l'acide carbonique, par Meurer et Bornemann, rep. par Thirion. — (Br. 292717. — 21 septembre 1879. — 29 décembre 1899.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le mortier à chaux à l'action de vapeur d'acide fluorhydrique pour transformer à une plus ou moins grande profondeur la surface en fluorure de calcium.

Perfectionnements dans la fabrication des pierres artificielles, par Owen, rep. par Thirion. — (Br. 292755. — 22 septembre 1899. — 29 décembre 1899.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger 8 à 10 parties en poids de sable et de chaux à l'état sec, laisser éteindre et reposer le mélange pendant quelque temps à l'air atmosphérique, pour que l'extinction soit complète On broie le mélange, puis on le comprime en blocs, on le soumet à l'action de l'eau chaude pendant 6 à 10 heures sous une pression de 38,550 kil. par 0,000645 m² à la température de 157° C.

Procédé de fabrication de pierres artificielles à faces lisses ayant l'aspect poli, par Kreichgauer, rep. par Thirion. — (Br. 292824. — 26 septembre 1899. — 6 janvier 1900.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à faire des pierres artificielles avec une pâte composée de grès quartzeux, de marbre, de magnésie et de chlorure de magnésium, et à couler sur une surface très polie.
Description. — On mélange intimement 50 °/₀ de grès quartzeux, 10 °/₀ de poudre de marbre fin, 40 °/₀ de magnésite, et l'on ajoute une solution de chlorure de magnésium de densité qui ne soit pas inférieure à 1,3. La pâte obtenue est coulée sur une plaque de verre très lisse ; puis, on laisse sécher jusqu'à ce qu'elle se détache d'elle-même. On l'imbibe de saccharate de plomb, et l'on frotte les côtés lisses avec de l'ammoniaque, de manière à la faire pénétrer dans les pores de la pierre ; enfin, on peut durcir avec une solution de silicate de potasse.

Procédé pour la fabrication du marbre artificiel, par Weill, rep. par Nauhardt. — (Br. 293049. 4 octobre 1899. — 12 janvier 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire du marbre artificiel avec du ciment que l'on colore.

Description. — On prend : ciment anglais, 80 %; eau, 15 %; glycérine, 2 %; couleur quelconque, 3 % que l'on délaye dans le mélange d'eau et de glycérine. On fait une pâte homogène et l'on moule, puis on polit. On peut faire un marbre de couleur unie avec 50 % de silice volcanique, 35 % de ciment anglais blanc, 12 % d'eau, 2 % de glycérine, 1 % de couleur.

Pierre artificielle, par Cléry, à Courcelles-lés-Lens (Pas-de-Calais). — (Br. 293570. — 25 octobre 1899. — 5 février 1900.)

Objet du brevet. — Pierre artificielle faite avec une solution de chlorure de zinc que l'on additionne de matières minérales et d'oxyde de zinc.

Description. — On dissout d'abord du zinc dans de l'acide chlorhydrique, 51 parties ; acide nitrique, 10 parties ; zinc, 35 parties ; puis, on ajoute : marbre pulvérisé, 10 parties ; terre pulvérisée, 5 parties ; pierre des savonniers en poids, 20 ; oxyde de zinc, 15 ; grès pulvérisé, 10 ; pierre bleue de Belgique pulvérisée, 20 ; ardoise pulvérisée, 5 parties ; granit pulvérisé, 15 parties (!).

Produit destiné à la confection des moules pour bomber le verre ou pour mouler des objets céramiques ou métaux quelconques, par Beer et Crochet, rep. par Armengaud aîné. – (Br. 294369. — 15 novembre 1899. — 5 mars 1800.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la préparation d'un produit nommé « pyroplaste » composé de plombagine, de plâtre, de magnésie et de son.

Description. — On prend : plombagine, 100 parties ; plâtre à modeler, 300 ; magnésie calcinée, 30 ; son, 325.

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé pour la purification du graphite, par Teisler. — (Br. 294939. — 5 décembre 1899. — 20 mars 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à enlever les combinaisons fluorées qui souillent le graphite lavé à l'acide fluorhydrique en le traitant par l'acide sulfurique.

Procédé pour la préparation de sels doubles à base de quinine et de caféine facilement solubles, par Schrœder et Krœmer, rep. par Duvinage.— (Br. 294940. — 5 décembre 1899.— 20 mars 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre ensemble avec ou sans dissolvant du chlorhydrate, du bromhydrate ou de l'iodhydrate de quinine (2 parties) et 1 partie de caféine.

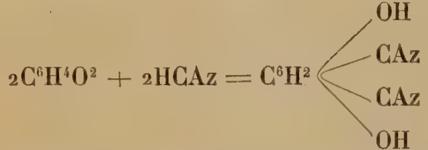
Procédé pour la préparation d'éthers chlorocarboniques et des composés qui en dérivent, par Société anonyme des produits Bayer et Cie, rep. par Thirion. — (Br. 296032. — 10 janvier 1900. — 26 avril 1900.)

Objet du brevet. — Préparation des éthers chlorocarboniques par l'action du gaz phosgène ou ses polymères, par exemple, le perchlorométhylformiate de la formule $C{=}O\begin{cases}Cl\\ \\ OCCl^3\end{cases}$ ou l'hexachlorométhylcarbonate $C{=}O\begin{cases}OCCl^3\\ \\ OCCl^3\end{cases}$ sur les alcools, phénols ou dérivés de ces substances contenant des groupes hydroxylés en présence de bases tertiaires comme l'antipyrine, la quinoléine, etc., à l'exception des bases pyridiques.

Description. — *Exemple :* Faire passer 990 parties de phosgène dans un mélange de 460 parties d'alcool éthylique anhydre et de 1210 parties de diméthylaniline dissous dans un volume égal d'éther, en ayant soin de bien refroidir. Laisser le mélange en repos. Lorsque l'odeur de phosgène a disparu et que le chlorhydrate de diméthylaniline s'est précipité, on lave à l'eau, ensuite à l'acide chlorhydrique et à l'éther. On chasse ce dernier par distillation et l'on recueille l'éther chlorocarbonique $C^2H^5O.\ COCl$, bouillant à 93° C. Avec l'antipyrine, on obtient, par le même procédé, le dérivé chlorocarbonique du diméthylphénylpyrazolone.

Procédé pour la préparation de dérivés hydroxylés de la série aromatique, par Société anonyme des produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 295938. — 10 janvier 1900. — 26 avril 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir l'acide cyanhydrique sur les quinones. Avec la benzoquinone, on obtient :



$$2C^6H^4O^2 + 2HCAz = C^6H^2\begin{cases}OH\\ CAz\\ CAz\\ OH\end{cases}$$

Description. — *Exemple :* Ajouter à une solution de 20 parties de benzoquinone dans 500 parties d'alcool 25 parties d'acide sulfurique concentré, dilué dans de l'alcool. On laisse couler dans le mélange

résultant une solution concentrée d'acide cyanhydrique jusqu'à liqueur alcaline; ce point est atteint quand la liqueur prend une fluorescence verte. On distille l'alcool dans le vide. En refroidissant, on obtient la dicyanhydroquinone, qui se sépare sous forme d'une masse cristalline. On purifie au charbon animal. Ce corps noircit à 230° sans fondre. On peut transformer ce corps et ses analogues en imide par traitement par un déshydratant comme l'acide sulfurique *Exemple :* 20 parties de dicyanhydroquinone sont mélangées avec 150 parties d'acide sulfurique concentré. On chauffe 10 à 20 minutes au bain-marie et on laisse refroidir, on dilue dans l'eau et on obtient un dérivé imidoorthodicarbonique de la formule suivante :

$$C^6H^2\begin{cases} OH \\ CO \\ CO \\ OH \end{cases} \quad \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\Big\rangle AzH.$$

Perfectionnement dans la fabrication de l'oxyde d'antimoine, par Société Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud et Marnas, rep. par Freydier-Dubreul et Janicot. — (Br. 296049. — 9 janvier 1900. — 26 avril 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre, à température voisine du rouge, l'oxyde d'antimoine obtenu par voie sèche. On opère dans un creuset ou un cubilot, à l'abri de l'air, puis, on coule le produit en fusion sur des plaques en pierre ou en métal, ou sur un sol battu.

Perfectionnement dans la fabrication de l'acide sulfurique, par Potus, rep. par Delom. — (Br. 296175. — 15 janvier 1900. — 2 mai 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire la réaction de l'acide nitrique sur l'acide sulfureux, non par circulation de l'acide sulfureux au contact de l'acide nitrique, mais par mélange intime et brassage à haute température dudit gaz avec de l'acide nitrique finement pulvérisé.

Procédé de préparation des acides aminophényltartroniques, par Raison commerciale Bœhringer et fils, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 296236. — 17 janvier 1900. — 3 mai 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer avec un alcali les composés obtenus en ajoutant de l'alloxane à la molécule des bases aromatiques.

Description. — On introduit graduellement, en ayant soin d'agiter, 12 parties d'aniline-alloxane dans 26 parties en volume d'une lessive alcaline dix fois plus forte que la liqueur normale. On chauffe au bain-marie bouillant en même temps qu'il se produit un abondant dégagement d'ammoniaque. On précipite l'acide en dissolvant 10 parties du sel alcalin dans 200 parties d'eau chaude et ajoutant 3,8 p. en volume d'une lessive alcaline dix fois plus forte que la lessive normale. On traite la solution par le charbon, et on ajoute, à la masse filtrée claire et incolore, 13 parties en volume d'acide chlorhydrique six fois plus fort que l'acide normal. L'acide aminophényltartronique n'a pas de point de fusion.

Procédé pour extraire le sel amer de la saumure, par Société Von Glenck. Kornemann et Cie, rep. par Thirion. — (B 296275. — 18 janvier 1900. — 4 mai 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner la saumure de chaux caustique et d'un sulfate. Il se précipite de l'hydroxyde de magnésium et du sulfate de chaux. On filtre, lave et traite par l'acide carbonique, qui donne naissance à du carbonate de magnésie qui, à son tour, réagit sur le sulfate de chaux et fait du sulfate de magnésie.

Procédé d'épuration des eaux salées, par Société Von Glenck. Kornemann et Cie, rep. par Thirion. — (Br. 296371. — 22 janvier 1900. — 7 mai 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à séparer la chaux, la magnésie, etc., des eaux salées par l'action d'un courant électrique, suivi d'un traitement à l'acide carbonique pour séparer le reste des alcalino-terreux à l'état de solution, sous forme d'hydroxydes. Le courant passe un nombre d'ampère-heures correspondant à la quantité de magnésie et de chaux contenue dans l'eau.

Préparation d'hydrosulfite à l'état de solution et à l'état solide, par Société Badische anilin und soda fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 293192. — 17 janvier 1900. — 5 mai 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à précipiter par le sel marin la solution des hydrosulfites de magnésium, de zinc, de cuivre et autres pour préparer des hydrosulfites solides; 2° à additionner, pour le même but, les solutions d'hydrosulfites de sels, dont la solution aqueuse n'engendre pas de précipité insoluble d'hydrosulfite avec les solutions d'hydrosulfite employé, tels que le nitrite de sodium, l'acétate de sodium, les chlorures de calcium, de magnésium, de zinc, etc.; A additionner les hydrosulfites humides d'une provenance quelconque avec des liquides volatils et bien miscibles à l'eau, tels que acétone, alcool, faire des lavages éventuels à l'éther pour obtenir les hydrosulfites stables et secs.

Procédé pour obtenir des bases oxybenzylamines et benzylamines hydrogénées et pour la transformation de ces dérivés en aldéhydes cycliques hydrogénées (terpène aldéhyde), par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 296525. — 25 janvier 1900. — 11 mai 1900.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de bases oxybenzylamines hydrogénées du type $C^6H^4\left\langle\begin{matrix} CH - CH^2Az\left\langle\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\right. \\ CH\ OH \end{matrix}\right.$ consistant à faire réagir des agents réducteurs sur les amidométhylènecy-

clocétones $C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} C - CH^2Az \left\langle \begin{array}{l} R \\ R \end{array} \right. \\ CO \end{array} \right.$ obtenues par l'action de l'ammoniaque ou des amines primaires ou secondaires aliphatiques ou aromatiques sur des formyl ou oxyméthylènecyclocétones ;

2° préparation des bases hydrobenzylamines du type $C^6H^5CH - CH^2Az \left\langle \begin{array}{l} R \\ R \end{array} \right.$ consistant à enlever de l'eau aux bases oxyhydrobenzylamines ci-dessus ou à remplacer leur hydroxyle par un hydrogène ;

3° à préparer l'aldéhyde cyclique en transformant par les oxydants alcalins ou neutres ou acides les bases hydrobenzylamines du type obtenu ci-dessus (2°) en combinaisons hydrobenzylidène et à scinder en chauffant avec des acides.

Description. — Exemple : Transformation de l'amidométhylènecamphre (*Classen Annalen*, 281-354) *en deux dérivés de l'hydrobenzylamine.* — Dissoudre 1 kilogramme d'anilidométhylènecamphre bien séché dans 10 kilogrammes d'alcool absolu. Verser la solution dans un vase émaillé, muni d'un réfrigérant ascendant ; l'on introduit peu à peu 1 kilogramme de sodium, et l'on chauffe vers la fin de la réaction. On chasse le bornéol, l'alcool, l'aniline par la vapeur d'eau, il reste la base hydroxylée et un peu de camphylglycol. On purifie par l'éther et on précipite la base par de l'acide chlorhydrique de la solution éthérée. Sirop incolore visqueux, ébullition 230° C., H = 30 millimètres. Une partie de la base hydroxylée est dissoute dans 10 parties de benzène. On sature par l'acide chlorhydrique et l'on ajoute, en chauffant légèrement, un peu plus d'une molécule de pentachlorure de phosphore. Quand l'acide chlorhydrique ne se dégage plus, on sursature par du carbonate de sodium et l'on distille dans un courant d'hydrogène pour enlever le benzène ; on chauffe la base à 130° C. dans un courant d'hydrogène. Fusion, 38° C. ; ébullition, 211-212° C., sous 20 millimètres de pression. On dissout la base, 1 partie, dans 10 parties d'alcool, on introduit 1 partie de sodium et, en chauffant finalement, on obtient l'hexahydrobenzylamine. Ebullition, 222° sous 20 millimètres.

Pour transformer en dérivés benzylidéniques, on opère de la façon suivante :

Exemple : La triméthyltétrahydrobenzaniline obtenue en partant de l'oxyméthylènehydroisophorone, 5 parties, sont dissoutes dans 800 parties d'eau et 60 parties d'acide sulfurique, on fait passer de la vapeur d'eau et on fait couler goutte à goute dans la solution bouillante une solution de 45 parties de bichromate de potassium et 60 parties d'acide sulfurique dans 300 parties d'eau. L'aldéhydde distille. C'est l'aldéhyde triméthyltétrahydrobenzoïque, qui est constituée par une huile incolore à odeur de violette quand elle est bien étendue.

Procédé de production de l'acide chlorhydrique au moyen du chlore et de l'hydrogène, par Pataky, à Berlin. — (Br. 296740. — 31 janvier 1900. — 7 mai 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire arriver du chlore et de l'hydrogène dans un système d'appareils remplis de charbon grossièrement pulvérisé et montés dans un bain-marie permettant de régler les températures d'une façon avantageuse. Les quantités sont en rapport moléculaire avec un excès d'hydrogène, et l'acide chlorhydrique ainsi produit absorbé par le charbon est recueilli dans l'eau de l'une des façons connues.

Procédé pour la production de combinaisons alcalino-terreuses métalliques, solubles dans l'eau, au moyen des produits sulfoniques résultant de l'action de l'acide sulfurique sur les huiles minérales, résineuses, les huiles de goudron et autres hydrocarbures analogues, par Société Ichtyol gesellschaft, Cordes, Hermann et C°. — (Br. 296791. — 2 février 1900. — 19 mai 1900.)

Objet du brevet. — Neutraliser les produits sulfoniques par des oxydes, hydroxydes, carbonates alcalino-terreux ou métalliques, filtrer et évaporer à sec.

Procédé de cyanuration des gaz des vinasses, par Bueb, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 296793. — 2 février 1900. — 19 mars 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer les gaz à travers des cornues remplies de pièces de contact en matières réfractaires et chauffées.

Procédé de préparation d'acide chlorhydrique ou d'acide nitrique et de sulfate de sodium, par Daub, rep. par Nauhardt. — (Br. 297040. — 10 février 1900. — 25 mai 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à décomposer le chlorure de sodium avec l'azotate de sodium par le mélange gazeux, composé d'acide sulfurique et autres gaz, formé par l'une des méthodes connues en partant de l'acide sulfureux.

Perfectionnements dans la fabrication du carbone, par Dr Frank. — (Br. 299074. — 10 février 1900. — 28 mai 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à décomposer des hydrocarbures, tels que l'acétylène ou un carbure métallique, par de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique.

Procédé pour la séparation du méta et du paracrésol, par Raschig. Cert. d'add. au brevet pris le 23 septembre 1899. — (Br. 292760. — 10 février 1900. — 2 juin 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer à la vapeur surchauffée les acides sulfonés des deux crésols. A la température de 120 à 130° C., l'acide du métacrésol se décompose, tandis que celui du para ne se décompose qu'à 140-160° C.

Production d'éthers sulfureux des phénols et leur transformation en amines, par BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, rep. par BLÉTRY. — (Br. 297464. — 21 février 1900. — 8 juin 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les phénols ou naphtols libres en ortho et en méta par un bisulfite et à transformer en amines par l'ammoniaque.

Description. — *Exemple :* Chauffer au bain-marie 110 kilogrammes de résorcine avec 500 kilogrammes de bisulfite à 40° B. jusqu'à disparition de la résorcine. On peut remplacer les phénols par des amines ou des diamines, ou des sulfos non en ortho ni en méta.

Procédé pour traiter les résidus de canalisations urbaines ainsi que ceux des égouts et abatoirs, par SOCIÉTÉ POUR LE TRAITEMENT RATIONNEL DES ENGRAIS, rep. par CARON. — (Br. 297481. — 22 février 1900. — 8 juin 1900.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but d'extraire, sans frais, la majeure partie de l'eau que contiennent ces résidus. Il consiste à ajouter 2 kilogrammes d'acide sulfurique par mètre cube et à soumettre aux filtres-presse les matières que l'on sèche ensuite.

Procédé d'extraction des matières tannantes du bois, par LŒVY, rep. par THIRION. — (Br. 297690. — 28 février 1900. — 14 juin 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter à froid le bois par l'acide sulfurique, puis à extraire par lessivage les produits de décomposition des matières tannantes.

Procédé pour la réduction des composés nitreux, par BŒHRINGER et fils, rep. par ARMENGAUD aîné. — (Br. 297856. — 5 mars 1900. — 19 juin 1900.)

Objet du brevet. — Procédé électrolytique consistant à réduire en solution ou en suspension dans un acide par une cathode en étain ou une cathode inattaquable, avec addition, dans ce dernier cas, d'étain en poudre ou d'un sel d'étain, en faisant réagir simultanément le courant électrique pour régénérer l'étain dissous.

Pefectionnements dans la fabrication de la soude et du chlore au moyen de l'électrolyse du chlorure de sodium en solution, par COHN et GEISENBERGER, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 297998. — 9 mars 1900. — 22 juin 1900.)

Objet du brevet. — Appareil spécial et application du froid à la séparation de la soude et du chlorure de sodium. La soude se solidifie la première.

Celluloïd ininflammable (Sécurite), par PESCHARD et MESTRALLET. — (Br. 298031. — 10 mars 1900. 23 juin 1900.)

Objet du brevet. — Mélange de gélatine et d'acétate d'alumine, colle de poisson, oxyde de zinc, etc.

Procédé de préparation de l'acide p-aminophénylglyoxylique, de ses dérivés et homologues, par RAISON COMMERCIALE C. F. BŒHRINGER et fils, rep. par ARMENGAUD aîné. — (Br. 298202. — 14 mars 1900. — 28 juin 1900.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation des acides p-aminophénylglyoxyliques par oxydation des acides p-aminophényltartroniques; il se dégage de l'acide carbonique ; on emploie des oxydants faibles.

Les oxydants employés sont le bioxyde de manganèse, le bioxyde de plomb, l'oxyde de mercure, le perchlorure de fer, le permanganate de potassium, l'acide arsénique en solution alcaline ou acide.

Description — *Exemple* : On prépare l'acide phénylglyoxylique amidé en introduisant graduellement dans un mélange porté à l'ébullition de 15 parties de peroxyde de manganèse (boue Weldon), finement pulvérisé et 200 parties d'eau pendant 15 minutes, tout en agitant convenablement, 20 parties de p-aminophényltartronate de potassium acide (Br. 204425). il se dégage vivement de l'acide carbonique. Après addition de ce sel, on fait bouillir encore 15 minutes environ, puis on filtre à chaud pour séparer la boue de manganèse et on ajoute au produit filtré une solution de soude du commerce, tant qu'il se précipite encore du carbonate de manganèse. Ensuite, on évapore, et lorsque le produit filtré est réduit à 20 parties environ, on traite par le charbon et on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction faiblement acide sur le papier congo. La cristallisation de l'acide p-aminophénylglyoxylique est complète après un repos de plusieurs heures à froid. On redissout, décolore par le charbon pour purifier, et la solution claire donne de petites aiguilles fines et brillantes, colorées en jaune, ou, si le refroidissement est lent, des lamelles compactes, colorées en jaune brun. Ne fond pas, brunit vers 170° C., se ramollit fortement vers 190° C. Le produit, en élevant la température, redevient jaune et ne se décompose ensuite que vers 400° C. Facilement soluble dans l'alcool chaud et l'eau bouillante, il est difficilement soluble dans l'éther et la benzine. Il se dissout dans les alcalis et l'ammoniaque et, en chauffant doucement, dans les acides inorganiques étendus.

On peut préparer ces acides en partant des dérivés de l'alloxane. Ainsi, on fait dissoudre 5 parties de méthylanilalloxane dans 60 parties en volume d une lessive de potasse normale, on y ajoute 8,5 p. d'oxyde de mercure fraîchement précipité et l'on fait bouillir dans un appareil à reflux, jusqu'à ce que l'odeur d'ammoniaque ait complètement disparu. On filtre, évapore à sec, reprend par l'alcool bouillant. On distille l'alcool, et on obtient le sel de potasse de l'acide p-méthylaminophénylglyoxylique.

Perfectionnements dans la fabrication de l'acide borique et des chlorates, par MOORE, ingénieur-chimiste, à Liverpool, rep. par LITZELMANN et TAILFER. — (Br. 298213. — 15 mars 1900. — 28 juin 1900.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but la décomposition complète des borates du commerce pour éviter les pertes d'acide borique qui ont lieu dans le procédé actuel et consistant à traiter le borate par un courant de chlore.

Description. — Le borate brut de chaux ou de magnésie ou autre borate brut est pulvérisé finement, puis mis en suspension dans de l'eau ou dans la liqueur-mère d'une opération précédente, dans la pro-

portion d'environ 2,5 à 3 kilogrammes de borate pour 8 litres d'eau. On fait passer un courant de chlore gazeux, à une température variant entre 60 et 80° C. Il y a production de chlorure et de chlorate avec mise en liberté d'acide borique. On clarifie la liqueur et refroidit à 15-20° C. L'acide borique cristallise. On peut refroidir à — 10° C. pour obtenir une cristallisation plus abondante.

Nouvelle préparation de l'extrait de présure et procédé pour l'obtenir, par Statmaker, rep. par Litzelmann et Tailfer. — (Br. 298216. — 3 mars 1900. — 28 juin 1900.)

Objet du brevet. — Emploi du chlorure de calcium pour l'extraction de la présure.

Description. — On met à tremper les estomacs de veau, bien nettoyés, dans une solution de 3 à 8 $^0/_0$ de chlorure de calcium (5 $^0/_0$ est la meilleure proportion). Lorsque l'extraction est complète, on ajoute du chlorure de calcium à la solution, de manière à obtenir une liqueur contenant 14 $^0/_0$ de chlorure. Tout le mucus est précipité. On filtre, et on sépare le ferment par un nouvel excès de chlorure de calcium.

Colle forte en poudre soluble à froid, par Bouthillier, rep. par Lombard Bonneville. — (Br. 298338. — 19 mars 1900. — 2 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Mélange de colle forte, d'alun, de carbonate de potassium.

Description. — On prend 1 partie de carbonate de potassium, une demi-partie d'alun, 10 parties de colle forte, 4 parties d'eau, l'on fait bouillir, sécher et l'on pulvérise.

Procédé d'imitation d'écailles et de corne en celluloïd, par Degroide, rep. par Nauhardt. — (Br. 298599. — 27 mars 1900. — 9 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Addition d'amidon ou de fécule à la cellulose avant sa dissolution dans l'alcool camphré, avec addition d'une faible quantité d'oxyde de zinc, de manière à ne pas troubler la transparence.

Procédé de fabrication du « Santalol », cert. d'add. au brevet pris le 26 juin 1899, par Heine et Cie. — (Br. 285317. — 17 mars 1900. — 6 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Procédé d'extraction des solutions alcooliques de l'essence de bois de santal de l'Inde occidentale, appelée *Amyrol*, par saponification par les alcalis et distillation fractionnée dans le vide au moyen de la vapeur d'eau surchauffée.

L'amyrol est un liquide semblable à l'essence de térébenthine de Venise, épais, visqueux à odeur faible, de goût un peu amer et clairement soluble dans 3-3,5 p. d'alcool à 70 $^0/_0$, à la température de 20° C.; pouvoir rotatoire : 25° (110 millimètres) ; D = 0,980-0,982 à 15° C. ; ébullition : 299-300° C., sous 748 millimètres et 152-153° C. sous 10 millimètres.

Procédé de fabrication de produits de condensation de l'alloxane et des phénols, par Bœhringer, cert. d'add. au brevet pris le 19 juin 1899. — (Br. 290043. — 20 mars 1900. — — 6 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Préparation de dérivés de condensation de l'alloxane et des phénols sans addition d'agents de condensation ; en outre, préparation de dérivés polyalloxaniques. Le mélange de solution d'alloxane et de phénol suffit pour obtenir des produits avec réaction complète par simple chauffage au bain-marie.

Procédé de fabrication des cristaux de soude, par Künstner, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 298921. — 29 mars 1900. — 16 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que la dissolution saturée de soude n'est pas comme actuellement soumise dans de grands cristallisoirs à un refroidissement progressif, mais est réduite en particules liquides et refroidie en cet état.

Description. — Dans ce but, on pulvérise par de petites ouvertures, par exemple par une tuyère *ad hoc* la dissolution de soude saturée ayant une température d'environ 35° C. et l'on refroidit la pluie liquide ainsi obtenue. Le refroidissement peut être réalisé au moyen d'air comprimé, qu'on met en contact avec le liquide pendant la pulvérisation de celui-ci. Mais on peut aussi faire tomber d'une hauteur suffisante le liquide pulvérisé.

Procédé de fabrication du sulfate de cuivre et autres sulfites métalliques, par Palas, Cotta et Gouin, à Marseille — (Br. 298767. — 3 avril 1900. — 16 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire du sulfate de cuivre et d'autres sulfates métalliques par application de l'électrolyse dans les solutions de sulfate alcalin, avec production simultanée d'alcali caustique. On interpose entre les deux solutions du sulfate métallique et du sulfate alcalin à électrolyser, au moyen de deux parois poreuses, une couche de liquide approprié, constamment renouvelé et constamment débarrassé des substances qui y pénètrent par dialyse, soit par voie chimique, soit par électrolyse (Br. 289931, 12 décembre 1898). Le liquide intermédiaire est acidulé par l'acide sulfurique à 20 $^0/_0$ environ.

Collodion de nitrocellulose aluminé pour l'obtention de produits inexplosibles et ininflammables, par Plansetty, rue Rennequin (Paris). — (Br. 298781. — 31 mars 1900. — 17 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant, soit à faire agir directement les sels d'alumine concentré sur la nitrocellulose, soit à dissoudre le sel d'alumine déshydraté dans l'alcool que l'on mélange à un dissolvant de la pyroxyline.

Procédé permettant de fabriquer au moyen de l'électrolyse des combinaisons complexes par l'emploi de courants alternatifs, par Sinding Larsen, rep. par Brandon. — (Br. 298898. — 4 avril 1900. — 20 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Procédé d'électrolyse caractérisé par l'application de courants alternatifs dont les

pulsations, dans un sens, produisent un travail plus grand que celles de sens contraire, soit, par exemple, en raison d'une durée inégale ou d'une densité inégale des pulsations, à l'effet d'obtenir des combinaisons, qui se composent entièrement ou partiellement des deux ions (ou de leurs produits secondaires). et cela dans des rapports quelconques.

Par exemple, pour l'eau, l'énergie des pulsations alternatives du courant étant, dans le rapport, de 1 à 2, on obtient :

	A l'une des électrodes	A l'autre électrode
1re pulsation.	O	H^2
2e »	$2H^2$	O^2
3e »	O	H^2
4e »	$2H^2$	O^2
	$2H^2O + 2H^2$	$2H^2O^2$

Les conditions qui influent sur la marche du procédé sont : 1° le rapport quantitatif du travail des pulsations de courants ordinaires ; 2° la température des électrodes ; 3° la température de l'électrolyte ; 4° l'intensité du courant à laquelle les deux ions se séparent ; 5° la durée de chaque période du courant ; 6° l'intervalle de temps entre chaque période du courant ; 7° la pression à laquelle s'effectue l'électrolyse ; 8° la vitesse à laquelle l'électrolyte se déplace ; 9° le genre d'éclairage ; 10° la porosité, la structure, et autres conditions d'agrégation des électrodes ; 11° le pouvoir conducteur et la composition des électrolytes.

Description. — Pour la mise à exécution du procédé, on détermine les conditions par tâtonnements pour chaque cas particulier. On peut établir qu'il faut, pour obtenir un bon résultat : 1° employer un électrolyte qui, lors de la décomposition, se subdivisera en oxygène et hydrogène ou oxygène et hydroxyle (primaire ou secondaire) ; 2° introduire dans l'électrolyte des combinaisons organiques ou minérales, riches en carbone, en solution ou en émulsion au lieu de carbures finement divisés en suspension ; 3° se servir d'électrodes en platine ou en charbon à l'état poreux ; 4° comprimer périodiquement l'électrolyte en synchronisme ou en relation rythmique avec l'alternance du courant ; 5° projeter périodiquement sur l'électrode le rayonnement d'une source de chaleur, de lumière ou autre.

Nouveau four électrique, par Borchers, rep. par Matray. — (Br. 298905. — 4 avril 1900. — 20 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Ce four est caractérisé par l'allongement de la partie inférieure, située au dessous de la zone de fusion, pour éviter qu'une partie de la chaux traverse le four sans être modifiée, et par une enveloppe réfrigérante, qui refroidit les produits de la réaction et évite la déperdition produite par la combustion d'une partie de la substance portée à haute température.

Procédé pour la fabrication de combinaisons de bases organiques ou de leurs sels avec des composés de mercure, par Société chemische fabrik auf actien vormals E. Schering, à Berlin, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 298953. — 5 avril 1900. — 21 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet la préparation de produits antiseptiques résultant de la combinaison de composés de mercure avec des bases organiques non corrosives, non toxiques, ne coagulant pas le blanc d'œuf, ou les sels de ces bases, et destinés à la désinfection des mains et de la peau. La base principalement employée est l'éthylènediamine.

Description. — *Exemple :* Dissoudre 1 kilogramme de bichlorure de mercure dans 8,6 kil. d'eau, et ajouter 400 grammes d'éthylènediamine. La solution qui en résulte peut servir à l'état de dilution convenable. On peut mélanger deux sels, tels que le chlorure mercurique et le chlorhydrate de l'amine, fondre et faire des pastilles que l'on colore.

Perfectionnements apportés aux procédés d'extraction de l'oxygène de l'air par voie de liquéfaction, par Claude, rep. par Fayollet. — (Br. 299051. — 9 avril 1900. — 23 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Appareils destinés à la liquéfaction et à l'évaporation de l'air liquide, sous forme d'air plus ou moins riche en oxygène, qui est utilisé à la liquéfaction de nouvelles quantités d'air et consistant dans l'application d'un procédé consistant lui-même à réchauffer de l'air liquide formé à basse température et, par suite, relativement pauvre en oxygène, dans des conditions de pression convenables jusqu'au voisinage du point critique de l'oxygène, et à le maintenir en même temps avec de l'air gazeux en équilibre de température avec lui, de façon que l'azote, qui se trouve dans ce liquide, en sorte chassé au moins en partie et soit remplacé par de l'oxygène.

Production de peroxyde d'antimoine, par Société Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud et Marnas, rep. par Freydier-Dubreul et Janicot. — (Br. 299239. — 9 avril 1900. — 30 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à oxyder les minerais d'antimoine par un grand excès d'air en présence d'agents oxydants, tels que le peroxyde de fer, l'azotate de sodium, le bioxyde de manganèse, pour obtenir le peroxyde d'antimoine Sb^2O^4 et Sb^2O^5.

Appareil pour la fabrication du fluor, par Société Poulenc et Mesland, rep. par Delage. — (Br. 299280. — 13 avril 1900. — 30 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Le fluor a été isolé, la première fois, par M. Moissan. L'appareil employé n'était pas industriel, celui qui fait l'objet du présent brevet est composé d'une cellule anodique sans aucun joint isolant, n'offrant au gaz fluor, jusqu'au sortir de l'appareil, que des parois en métal inattaquable ou peu attaquable, et d'une cellule cathodique également en métal, dont les points d'isolement sont à base de produits organiques, inattaquables par les vapeurs d'acide fluorhydrique, les parois métalliques séparant les deux cellules étant reliées au pôle positif et agencées pour permettre le passage du courant à travers l'électrolyte, tout en effectuant la séparation des gaz, ces parois étant, de

plus, rendues électriquement inactives, dès le début de l'opération, par la formation à leur surface d'une couche de fluorure isolant insoluble dans l'électrolyte.

Préparation du salicylate de méthyle à l'état naissant, par PETIT, rep. par RABILLOUD et LÉPINETTE. — (Br. 299373. — 15 mars 1900. — 2 août 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le gaulthérate de potassium par un sel ammoniacal; il se dégage de l'ammoniaque et le salicylate de méthyle est mis en liberté.

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup OK \\ \diagdown COOCH^3 \end{matrix} + AzH^4Cl = AzH^3 + KCl + C^6H^4 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown COOH. \end{matrix}$$

Procédé de préparation et de rectification continues du chloral, par BESSON, professeur à Caen. — (Br. 299454. — 24 avril 1900. — 4 août 1900.)

Objet du brevet. — Procédé reposant sur ce fait qu'à partir d'un certain degré de chloruration le chloral ou son hydrate sont les produits les plus volatils contenus dans la liqueur-mère, de sorte que si celle-ci est constamment chauffée, elle laissera passer le produit cherché à la distillation.

Pour obtenir les rendements les plus satisfaisants, il est indispensable de n'envoyer, à la chloruration définitive par le chlore humide des appareils producteurs industriels, que des liqueurs déjà fortement chlorées au moyen du chlore sec, ce qui se fait le plus simplement en faisant absorber en queue par de l'alcool l'excès de chlore qui a traversé l'appareil et s'y est desséché.

Procédé pour la préparation de l'acide acétique, par BEHRENS, rep. par MERVILLE. — (Br. 299563. — 23 avril 1900. — 9 août 1900.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet la préparation de l'acide acétique concentré consistant à décomposer, au moyen de l'acide sulfurique, un acétate dissous, en totalité ou en partie, dans l'acide acétique contenant au moins 60 °/$_0$ d'acide acétique; on sépare ensuite l'acide acétique par les procédés connus.

Description. — Dans 1 partie d'acide acétique à 60 °/$_0$ ou mieux encore plus concentré, on introduit 1 partie d'acétate de chaux sec à 82 °/$_0$ du commerce; il n'est pas nécessaire que ce dernier soit tout à fait dissous avant de commencer l'opération ultérieure. On ajoute ensuite lentement, en agitant continuellement, la quantité théoriquement exacte d'acide sulfurique, c'est-à-dire 0,55 de cet acide à 92 °/$_0$; la température est sans influence sur la décomposition ou la consistance de la masse. On peut séparer l'acide acétique par distillation directe ou par compression de la masse, ou par aspiration de l'acide acétique qui se sépare du sulfate de chaux qui n'est pas soluble dans l'acide concentré.

Perfectionnement apporté à la fabrication de la baryte caustique anhydre, par MARTIN, rep. par PARMENTIER. — (Br. 299616. — 24 avril 1900. — 11 août 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à calciner le sel de baryum dans des bassins formés de pièces de terre réfractaire, lesquelles sont placées dans des sortes de moufles chauffés de toutes parts. De plus, dans le but d'éviter tout coulage de la matière, on dispose au-dessous de ces bassins, entre deux épaisseurs de terre réfractaire, des plaques de fonte ou de tôle de fer ou d'acier ou de tout autre métal ou composition quelconque pouvant résister à des températures élevées.

Perfectionnements apportés à la fabrication de composés azotés au moyen de l'azote atmosphérique, par GENERAL CHEMICAL COMPANY DE NEW-YORK, rep. par ARMENGAUD aîné. — (Br. 299655. — 24 avril 1900. — 11 août 1900.)

Objet du brevet. — Procédé basé sur la propriété qu'ont les carbures alcalino-terreux chauffés en présence d'azote de donner des cyanures. Il consiste à rendre le carbure assez poreux pour pouvoir obtenir une surface d'absorption suffisante. Pour cela, on additionne le carbure de coke, qui le rend plus fusible, ou bien on prépare le carbure avec un excès de coke.

Description. — On chauffe, par exemple, du carbure de baryum granulé au four électrique incandescent, on le mélange à du coke grossièrement pulvérisé. Le carbure fond à une température inférieure à son point de fusion et absorbe l'azote pour former rapidement du cyanure de baryum. Mais, il est préférable d'opérer de la façon suivante : Le carbonate de baryum est mélangé et finalement pulvérisé avec une quantité de charbon à coke suffisante pour fournir un excédent de carbone dépassant ce qu'il faut pour la fabrication du carbure de baryum, la portion préférée en poids étant de 3 parties de carbonate de baryum pour 2 parties de charbon tendre. Ce mélange est alors soumis à la carbonisation dans un four à cornue ordinaire. La matière résultante est une masse poreuse de coke, dans les parois cellulaires de laquelle le carbonate de baryum est solidement fixé ou collé, grâce à l'opération de la carbonisation.

On décharge la matière dans un four électrique, de préférence à rotation continue, et on la soumet à une chaleur suffisante pour obtenir du carbure de baryum. On peut, avec un four approprié, obtenir 1 tonne de carbure par jour avec un courant de 1 500 ampères et 100 volts. Le carbure se fond sur les particules de coke en excès et forme une composition de carbure poreux, qui, après qu'elle a passé dans la zone de chaleur la plus forte dans le four rotatif, se solidifie et est ensuite soumise à l'action de l'azote, lequel, à une température inférieure au point de fusion du carbure, est rapidement absorbé par la masse et forme du cyanure.

Traitement nouveau d'un minéral naturel et produits industriels qui en résultent, par TISSIER, rep. par MAULVAULT. — (Br. 300022. — 10 avril 1900. — 24 août 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer, à des températures comprises entre 1 600 et 4 000° C., un minéral naturel composé de 78,8 °/$_0$ de silice, 1,44 d'oxyde ferrique, 6,96 d'alumine, 4,32 de magnésie. On obtient des produits réfractaires même à l'arc voltaïque, poreux et très légers.

glycine

Production d'acide phényl-o-carboxylique et de ses dérivés, par SOCIÉTÉ FARBWERKE MÜLHEIM VORMALS A. LEONHARDT, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 300287. — 21 avril 1900. — 1er septembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir sur l'acide anthranilique en solution, respectivement en solution aqueuse, l'acide cyanhydrique et, soit simultanément, soit successivement, l'aldéhyde formique pour préparer l'acide phénylglycine-o-carboxylique. On peut remplacer l'acide cyanhydrique par un mélange d'un cyanure et d'un acide minéral sans excès. On obtient ainsi un monocyanure de l'acide phénylglycine-o-carboxylique (acide cyannéthylanthranilique) $C^6H^4\begin{cases}AzHCH^2CAz\\COOH\end{cases}$. On peut opérer en présence de dissolvants organiques au lieu d'eau, mais il n'y a pas avantage. Par saponification, on obtient l'acide phénylglycine-o-carboxylique. Si l'on opère en présence d'agents éthérifiants, comme un acide et un alcool, on obtient les éthers neutres de l'acide au lieu de l'acide libre. Pour la préparation de ces éthers, il vaut mieux employer les sels de l'acide cyanméthylanthranilique. Par saponification des éthers de cet acide par des agents appropriés tels que HCl, on obtient des produits à fonction éther et acide $C^6H^4\begin{cases}AzHCH^2COOH\\COOH\end{cases}$. On peut encore arriver à l'acide phénylglycine-o-carboxylique en transformant d'abord l'acide cyanméthylanthranilique en amide ou thiamide et en saponifiant ensuite.

Description. — *Exemple :* Dissoudre 137 kilogrammes d'acide anthranilique dans 1 000 litres d'eau contenant de l'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour former le chlorhydrate. On additionne d'une solution aqueuse de 64 kilogrammes de cyanure de potassium pur ; l'acide anthranilique se sépare à l'état finement divisé. La solution ne doit pas bleuir le papier congo ; dans le cas contraire, neutraliser l'acide par le cyanure de potassium ou l'acétate de sodium ; puis, additionner le tout d'aldéhyde formique à 40 %, agiter, il se sépare, en peu de temps, un précipité blanc volumineux, que l'on recueille et purifie par cristallisation.

Pour transformer en amide, on ajoute, par exemple, 1 kilogramme d'acide cyanméthylanthranilique à 10 kilogrammes d'acide sulfurique concentré, on laisse reposer jusqu'à ce qu'une prise d'essai se dissolve entièrement ou à peu près dans l'eau. On saponifie par l'acide chlorhydrique l'amide, et l'on obtient l'acide. Pour former la thiamide, on dissout l'o-monocyanure dans l'ammoniaque, puis on ajoute un excès de sulfure jaune d'ammonium ; on laisse 12 heures en repos et on chasse par l'ébullition le sulfure, on filtre et on ajoute de l'acide chlorhydrique à la liqueur filtrée. On précipite la thiamide, qui, avec la soude diluée, donne l'acide phénylglycine-o-carboxylique.

Procédé de préparation des acides oxyphényltartroniques, par RAISON COMMERCIALE BŒHRINGER et fils, rep. par ARMENGAUD aîné. — (Br. 300303. — 14 mai 1900. — 1er septembre 1900.)

Objet du brevet. — Préparation des acides oxyphényltartroniques par un procédé analogue (Br. 290043) à celui indiqué pour préparer les acides aminophényltratoniques. Le radical urée de l'alloxane se résout en acide carbonique et ammoniaque.

Description. — 10 parties de phénolalloxane dans 25 parties en volume d'une lessive de potasse dix fois plus forte que la lessive normale sont chauffées au bain-marie, en ayant soin d'agiter convenablement. Le phénolalloxane se dissout rapidement en même temps qu'il se dégage du gaz ammoniac, avec formation d'écume. La liqueur claire est alors agitée et chauffée pendant plusieurs heures, jusqu'à ce que l'odeur ammoniacale ait disparu. On acidule avec précaution à froid et on extrait à l'éther, qui isole l'acide p-phényltartronique. Après évaporation de l'éther, on obtient l'acide cristallisé, que l'on purifie par une nouvelle cristallisation.

Aiguilles incolores, fusibles à 118-120° C.

Procédé pour la préparation d'une matière adhésive au moyen des cossettes des betteraves épuisées, par SOCIÉTÉ CHEMISCHE FABRIK BETTENHAUSEN, MARQUART et SCHULTZ, rep. par ASSI et GENÈS. — (Br. 300628. — 23 mai 1900. — 11 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter à haute température les cossettes de betteraves épuisées par un acide minéral ou organique.

Description. — Chauffer, entre 90° et 100° C., 200 kilogrammes de cossettes épuisées avec 2 000 litres d'eau et 5 kilogrammes d'acide phosphorique à 89 % pendant 15 à 16 heures, en remplaçant l'eau à mesure qu'elle s'évapore. On exprime, ajoute un lait de chaux jusqu'à réaction faiblement acide et on sature le reste de l'acide par le carbonate de magnésie, on filtre et évapore à sec. Le rendement est de 50 % des cossettes. On peut remplacer l'acide phosphorique par tout autre acide, tel que l'acide formique à 50 %.

Perfectionnement dans la fabrication du celluloïd, par SOCIÉTÉ NEUMANN MARX et DESVAUX, rep. par BERT. — (Br. 300672. — 26 mai 1900. — 12 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Substitution de la nitronaphtaline à la nitrocellulose dans la fabrication du celluloïd.

Description. — On prend, par exemple, 0,418 kil. de camphre, 0,210 de nitronaphtaline, 0,350 d'alcool dénaturé et 0,172 de benzène.

Procédé perfectionné pour préparer les dissolutions de cellulose au moyen de l'ammoniaque et du cuivre, par THIELE, rep. par LITZELMANN et TAILFER. — (Br. 300870. — 1er juin 1900. — 7 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer d'abord la cellulose en cellulose-alcali, que l'on soumet ensuite à des solutions de sel à base de cuivre.

Description. — La cellulose est mercerisée; puis, après turbinage et pressage, on la passe dans l'ammoniaque concentrée, après avoir desserré les fils de cellulose (ouate). Puis, on la place, après que l'on a enlevé l'excès d'ammoniaque, dans une solution cupro-ammoniacale qui est, de préférence, préparée avec une solution saturée à froid de sulfate de cuivre, additionnée de la proportion d'ammoniaque quintuple de celle nécessaire à la redissolution du cuivre.

Préparation de l'acide chlorhydrique chimiquement pur, par DE HAEN, rep. par NAUHARDT. — (Br. 300901. — 2 juin 1900. — 19 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à introduire l'acide chlorhydrique brut, privé d'arsenic, dans l'acide sulfurique dilué, de façon à ce que son point d'ébullition se trouve peu (10° environ) au-dessous de celui de l'acide chlorhydrique. L'addition d'acide chlorhydrique se fait en quantité correspondante à celle de l'acide pur distillé. Il se produit ainsi une distillation continue de l'acide pur ayant la même concentration que celle de l'acide brut. On emploie des récipients et un serpentin en plomb pour chauffer l'acide sulfurique, et on condense l'acide chlorhydrique dans un serpentin en argile. Le serpentin en plomb est chauffé à la vapeur d'eau sous 3 atmosphères environ de pression.

Appareil perfectionné pour produire l'ozone, par ELWORTHY, à Crouch-End (Angleterre), rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 300921. — 2 juin 1900. — 19 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Appareil composé de tubes de matière électrolytique, telle que le verre, disposés côte à côte à peu de distance l'un de l'autre à l'intérieur d'une chambre qui les entoure et dans laquelle leurs extrémités inférieures s'ouvrent, de façon que l'air ou l'oxygène ne puisse pénétrer dans ladite chambre que par les tubes en question. Les extrémités supérieures s'ouvrent dans une chambre supérieure absolument séparée de l'autre par une cloison horizontale, à travers laquelle les tubes passent et à laquelle ils sont suspendus. A l'intérieur de chaque tube, et sans être en contact avec lui, se trouve un tube métallique plus petit en diamètre. Autour de chaque tube de diélectrique et sur sa face extérieure, se trouve enroulé à une petite distance de celle-ci un fil métallique. Les tubes métalliques sont reliés à l'une des bornes d'un circuit électrique comprenant un générateur d'électricité quelconque, tandis que le fil enroulé est relié à l'autre borne du circuit. L'air pénètre entre les tubes métalliques et le tube en diélectrique, sort par la partie inférieure des tubes et monte entre le fil enroulé et le tube en diélectrique; il s'ozonise ainsi d'une manière parfaite.

Préparation industrielle des permanganates alcalins et alcalino-terreux par voie électrolytique, par GRINER, rep. par THIRION. — (Br. 300951. — 5 juin 1900. — 19 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire l'électrolyse au moyen d'une anode en carbure, borure, ou siliciure de manganèse, soit isolément, soit mélangés; 2° à employer une solution concentrée de soude caustique qui, après traitement, est directement traitée par une lessive de potasse en vue d'obtenir le permanganate de potassium.

Description. — L'anode en carbure plonge dans une solution de soude à 36° B., par exemple, et enfermée dans un vase poreux, qui baigne dans une solution de soude de même densité. Dans cette dernière, plonge la cathode constituée par une lame de fer. La partie immergée de l'anode est entièrement composée de carbure. On refroidit pour empêcher l'élévation de température à l'anode. La solution ainsi obtenue renferme, après traitement, environ 200 grammes de permanganate de soude par litre. Elle renferme encore une forte proportion de soude caustique, dans laquelle le permanganate de potassium est insoluble. Il suffit d'ajouter une lessive de potasse pour obtenir la quantité à peu près équivalente de permanganate de potassium. Ce sel se présente en belles aiguilles si on opère à chaud. On renvoie les eaux-mères à l'électrolyse. Il suffira, si elles contiennent un peu de carbonate, de les décarbonater avant de les mettre en opération.

Perfectionnement dans les procédés d'extraction du soufre, par WHITELECK, rep. par DE MESTRAL. — (Br. 300964. — 5 juin 1900. — 20 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé d'extraction du soufre des pyrites ayant pour but d'obtenir un plus grand rendement, et consistant à distiller en milieu non oxydant, en présence d'acide carbonique ou d'azote, avec admission d'une petite quantité d'oxygène variable avec la matière à traiter.

Procédé pour extraire une matière albuminoïde pure de la farine de graines de coton et d'autres graines végétales analogues, par SCHWARTZ et WULKAN, rep. par ASSI et GENÈS. — (Br. 300974. — 6 juin 1900. — 20 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant d'abord à soumettre la graine réduite en farine à l'action d'un acide minéral, autre que l'acide chlorhydrique, pour enlever les matières colorantes, les résines et un alcaloïde, puis à soumettre le tourteau à l'action de l'acide chlorhydrique et précipiter la matière albuminoïde par l'alcool.

Description. — *Exemple :* 100 kilogrammes de farine de graine de coton, 500 litres d'eau et 1 kilogramme d'acide sulfurique à 60° B. sont mélangés, et l'on remue une demi-heure. On filtre au filtre-presse, lave le tourteau, puis on l'introduit dans vingt fois son volume d'eau à 30° C., contenant 1,8 à 2 d'acide chlorhydrique, on remue 2 heures, on filtre et précipite par un alcali.

Procédé perfectionné pour la fabrication du carbonate de plomb $PbCO^3$ ou $2PbCO^3H^2O$ (blanc de céruse), par CORBERT, rep. par MARILLIER et ROBELET. — (Br. 300994. — 6 juin 1900. — 20 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à dissoudre le plomb divisé ou de l'oxyde de plomb pulvérisé dans de l'eau acidulée contenant de l'aldéhyde ou de l'alcool, puis à faire arriver l'acide carbonique sous pression.

Perfectionnement dans les procédés d'électrolyse du chlorure de sodium et dans les électrolyseurs à mercure employés à cet effet, par Barzano, rep. par Fayollet. — (Br. 301198. — 13 juin 1900. — 27 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Ce qui caractérise ce procédé d'extraction du sodium de son chlorure au moyen du mercure, c'est que l'amalgame de sodium surnage le mercure d'avec lequel on le sépare facilement pour le décomposer ensuite au moyen de l'eau en soude et mercure.

Perfectionnements et moyens nouveaux pour l'obtention de l'émeri artificiel, par Berta, à Moussone (Bouches-du-Rhône). — (Br. 301208. — 15 juin 1900. — 27 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer dans un four à combustibles minéraux ou végétaux pouvant produire 2 000°, de la bauxite mélangée de sable, le tout étant pulvérisé, puis mélangé, mouillé et transformé en briquettes.

Production simultanée de noir d'acétylène et de dérivés chimiques, par Hubou, à Paris, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 301262. — 14 juin 1900. — 29 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Décomposition de l'acétylène par détonation sous pression et en vase clos, en employant des gaz tels que l'acide carbonique, l'oxyde de carbone, l'ammoniaque, gaz de houille, huile de pétrole, gaz à l'eau.

Procédé de traitement de l'air dans le but d'obtenir des fluides riches en oxygène, par Lesueur, req. par Brandon. — (Br. 301300. — 15 juin 1900. — 1er octobre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but le traitement de l'air, afin de produire un liquide riche en oxygène; il consiste à préparer, à l'aide de cet air, un mélange liquide d'oxygène et d'azote et à exposer ce mélange à un vide partiel et au contact de l'un des côtés d'un récipient à l'autre côté duquel est appliquée la température de l'air aux pressions ordinaires, grâce à quoi une atmosphère pauvre en oxygène se volatilise dudit mélange liquide d'oxygène et d'azote.

Procédé pour la fabrication de sulfure de zinc servant à la préparation d'une couleur ou enduit blanc avec obtention simultanée de sulfocyanure, par Beringer, rep. par Thirion. — (Br. 301395. — 19 juin 1900. — 3 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir une solution ammoniacale d'oxyde de zinc sur le sulfure de carbone.

$$CS^2 + 2\,AzH^3 + ZnO = ZnS + CAzS.\,AzH^4 + H^2O.$$

Description. — On opère en récipient clos, muni d'un agitateur, et on élève la température au-dessus de 40° C. La température est ensuite montée à 100° C. La pression s'élève à 4 atmosphères environ et elle baisse alors de 1 atmosphère et demie quand la réaction est terminée. L'opération dure à peu près 10 heures et le rendement en sulfure de zinc et en sulfocyanure est presque théorique quand on emploie un excès de solution ammoniacale de zinc.

Procédé de production de nouvelles bases aromatiques dérivées des amines primaires parasubstituées, par Erdmann. — (Br. 301450. — 20 juin 1900. — 5 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir le chlorhydrate des amines primaires parasubstituées, soit avec, soit sans addition d'acide chlorhydrique libre, sur l'aldéhyde formique.

Description. — Introduire 16 kilogrammes du chlorhydrate de la métaxylidine dans un mélange de 64 kilogrammes d'eau et de 16 kilogrammes d'acide chlorhydrique concentré; une partie du sel reste non dissous. On y ajoute 8 kilogrammes d'une solution aqueuse d'aldéhyde formique à 40 % et on agite jusqu'à solution claire. On laisse reposer 48 heures, on sépare la couche huileuse rouge, on y ajoute du carbonate de sodium. On enlève l'excès de xylidine par un courant d'air. On obtient ainsi la base à l'état solide. Insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique dilué et l'alcool chaud. En chauffant le coton teint à l'aide de la benzopurpurine 4B avec une solution acidulée de chlorhydrate de cette base, la sensibilité aux acides faibles disparaît et la nuance vire légèrement au bleu.

Production de nouvelles bases aromatiques, par Société Actiengesellschaft für anilin fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 301451. — 20 juin 1900. — 5 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer à une température modérée avec de l'acide chlorhydrique, avec ou sans addition de formaldéhyde, la méthylènediphényldiimide, ses homologues ou leurs produits de substitution.

Description. — *Exemple :* 80 kilogrammes de méthylènediphényldiimide sont dissous dans 100 kilogrammes d'eau et 95 kilogrammes d'acide chlorhydrique concentré et on ajoute 80 kilogrammes d'une solution aqueuse de formaldéhyde à 40 % ; on obtient un précipité jaune, qui se dissout cependant en continuant à chauffer à une température modérée en rouge brunâtre. On alcalinise et élimine l'aniline par un courant de vapeur d'eau. On obtient la base sous forme d'une masse amorphe, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Ces bases, chauffées en solution chlorhydrique avec des amidosubstitués aromatiques, entrent en combinaison avec le groupe amide. Cette réaction peut se faire sur fibre. Dans ce dernier cas, les teintures sensibles aux acides deviennent plus stables.

Procédé de fabrication du salicylate du 4-diméthylamido-1-phényl-2 : 3-diméthyl-5-pyrazolon, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 301458. — 20 juin 1900. — 5 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre ensemble de l'acide salicylique et de la diméthylphénylpyrazolon.

Description. — *Exemple :* 138 kilogrammes d'acide salicylique et 231 kilogrammes de 4-diméthylamido-1-phényl-2 : 3-diméthylpyrazolon sont finement pulvérisés et mélangés. On chauffe le tout au bain-marie, jusqu'à fusion ; on laisse refroidir et l'on recueille la masse que l'on pulvérise.

Procédé pour la fabrication de la cellulose acétylée, par Lederer, rep. par Nauhardt. — (Br. 301749. — 30 juin 1900. — 11 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer la cellulose en hydrocellulose, puis à la soumettre à l'action de l'anhydride acétique en présence d'acide sulfurique.

Perfectionnements dans la fabrication des bichromates alcalins, par Spence, Schearer et Craig, rep. par Danzer. — (Br. 301750. — 30 juin 1900. — 11 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire fondre le minerai de chrome avec un carbonate ou un hydrate alcalin et de la chaux ou du carbonate de chaux. La fritte est mélangée à de l'eau après pulvérisation, puis traitée par du sous-oxyde de carbone et de l'ammoniaque. On sépare la partie insoluble et la solution également traitée par du sous oxyde de carbone et de l'ammoniaque est filtrée pour séparer le précipité. On soumet à l'évaporation, l'ammoniaque est recueillie et le précipité qui se forme est séparé pour récupérer l'acide chromique. On continue l'évaporation de la solution claire obtenue.

Procédé pour obtenir des cyanures alcalins des matières brutes contenant du cyanogène, par Marcow, rep. par Brandon. — (Br. 301916. — 5 juillet 1900. — 11 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger les matières brutes avec des agents de désulfuration ou de réduction qui décomposent les radicaux contenant le groupe cyanogène, puis à traiter à l'abri de l'air ou dans un gaz sans action sur les cyanures, à une température voulue, tout en évitant la fusion ; ensuite, à refroidir la masse à l'abri de l'air ; à reprendre par l'ammoniaque, qui dissout les cyanures alcalins provenant du cyanogène contenu dans la matière brute.

Procédé pour la préparation des sulfochlorures aromatiques, par Société anonyme Fabrique baloise de produits chimiques, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 301943. — 6 juillet 1900. — 11 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir le chlore sur les acides sulfiniques.

$$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\SO^2Na\end{cases} + Cl^2 = C^6H^4\begin{cases}CH^3\\SO^2Cl\end{cases} + NaCl.$$

Description. — On dissout, par exemple, l'acide ortholoIuènesulfinique dans la quantité nécessaire de soude caustique diluée. On y introduit du chlore jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de sulfochlorure huileux. On fait refroidir la solution. On sépare le nouveau corps par décantation ; on lave, et on peut l'employer pour la fabrication de la saccharine après transformation en sulfamide.

Procédé pour la purification de la saponine obtenue avec l'écorce de Quillaya, par Société Fabrik chemische preparate von Dr Richard Sthamer, rep. par Blétry. — (Br. 301975. — 7 juillet 1900. — 19 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à épuiser l'écorce de quillaya par l'eau contenant de l'aldéhyde formique, puis additionnée d'acide sulfurique.

Description. — Exemple : 150 kilogrammes d'écorce de quillaya sont épuisés par 600 litres d'eau contenant 5 à 7 kilogrammes d'aldéhyde formique à 40 %. On ajoute à la liqueur de l'acide sulfurique jusqu'à réaction faiblement acide. On évapore et élimine le sulfate de chaux et on évapore à sec.

Préparation de sels doubles phosphorescents, par de Bakowicz, rep par Nauhardt. — (Br. 302031. — 10 juillet 1900. — 20 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger certains sels alcalino-terreux, tels que le chlorure de strontium, avec des sels sulfurés alcalins et à chauffer à l'abri de l'air.

Description. — Exemple : 1 partie de thiosulfate de sodium, 5 parties de chlorure de strontium, 1 partie d'eau sont mélangées. On précipite par de l'alcool. On chauffe le mélange précipité à 200° dans un creuset placé au sein d'un creuset luté.

Procédé de préparation de la saccharine et de produits intermédiaires applicables à la fabrication de la saccharine, par Société anonyme, Fabrique baloise de produits chimiques, à Bâle (Suisse), rep. par Armengaud aîné. — (Br. 301942. — 6 juillet 1900. — 11 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir le chlore sur les éthers méthyliques de l'acide benzoïque orthosulfiné pour la transformation en éthers sulfochlorés (fusion, 64-65° C.) ; en solution ammoniacale, on obtient l amide.

Description. — Exemple : 10 kilogrammes d'éther méthylique de l'acide orthosulfiné (benzoïque) sont additionnés de 13 kilogrammes de solution d'ammoniaque à 30 % et traités avec 36 kilogrammes de chlore à la température de 40° C. On évapore à sec et on obtient le sel ammoniacal de la saccharine, dont on précipite la saccharine par un acide minéral.

Procédé de fabrication des nitrites, par Gebrüder Flick, à Opladen (Allemagne), rep. par Gudmann. — (Br. 302361. — 20 juillet 1900. — 29 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer un courant d'acide sulfureux dans un mélange d'hydrate, ou de carbonate et de nitrate alcalin ou alcalino-terreux.

Description. — Exemple : 160 kilogrammes de chaux vive qu'on éteint avec une solution concentrée de 200 kilogrammes de salpêtre sodique sont chauffés dans un appareil approprié ; puis, l'on fait passer un courant d'acide sulfureux, exempt d'air, jusqu'à ce que tout le nitrate soit transformé en nitrite.

Procédé de réduction des composés nitreux et azoïques, par Bœhringer et fils, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 302587. — 30 juillet 1900. — 8 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à réduire les composés nitreux par l'étain et l'acide chlorhy-

drique, dans lequel l'étain est en proportion telle qu'il se produit du chlorure stanneux ; on précipite l'étain par électrolyse.

Description. — *Exemple :* On mélange 2,335 kil. de chlorhydrate d'amidoazobenzol et 2,26 kil. d'étain en poudre précipité par électrolyse, on ajoute 5 kilogrammes d'eau, et on malaxe le tout, puis on verse graduellement 4,5 lit. d'acide chlorhydrique fumant. Quand la réduction est terminée, on chauffe encore quelques heures la liqueur qui en résulte, et, après refroidissement, on décante l'étain en excès. La lessive de réduction est alors versée dans le compartiment de la cathode d'une cuve de décomposition électrolytique, séparée par un diaphragme du compartiment de l'anode. Comme cathode, on peut employer un métal non attaquable et comme anode, un conducteur indifférent. On précipite par un courant de 1 800 ampères, mais à la fin on diminue l'intensité.

Procédé électrolytique de fabrication de la baryte hydratée, par Brochet et Ranson, rep. par Baudart. — (Br. 302618. — 31 juillet 1900. — 9 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication électrolytique de la baryte hydratée par décomposition électrolytique d'un mélange de sulfure de baryum et de chlorure de baryum. La solution anodique de chlorure de baryum est constamment saturée de sulfure de baryum. Cette solution, sortant de l'électrolyse, est portée à l'ébullition. On emploie deux séries de cellules électrolytiques séparées par des diaphragmes. La solution cathodique contient un sel de baryum destiné à augmenter sa conductibilité, ou du chlorure de sodium, de telle sorte que la cellule contient de la soude et que la baryte est précipitée.

Procédé de préparation des cyanures, par Alder, rep. par de de De Mestral. — (Br. 302650. — 31 juillet 1900. — 10 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à réduire les cyanates par les ferrocyanures d'après les réactions suivantes :

(1) $$FeK^4(CAz)^6 + CO^3K^2 = HCAzK + 2CAzOK + CO + Fe$$

(2) $$2CAzOK + 2FeK^4(CAz)^6 = 10KCAz + 2FeO + 4C + 4Az.$$

Description. — On mélange et fond ensemble, débarrassé de son eau de cristallisation, avec 138 kilogrammes de carbonate de potassium exempt d'eau, 368 kilogrammes de ferrocyanure de potassium. Lorsque la réaction est terminée, on introduit, par petites quantités, 736 kilogrammes de ferrocyanure de potassium déshydraté. La réduction du cyanate se produit avec formation de mousse. Quand la fusion est tranquille, on filtre pour séparer l'oxyde de fer et le carbone.

Nouvelle méthode d'extraction de la crème de tartre des vinasses à froid au moyen de la décomposition chimique, par les Drs Luigi Balbi, chimiste à Roncoserria, et Piccardo, à Gênes, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 302721. — 2 août 1900. — 12 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les vinasses placées dans un bac à l'action de l'eau, de telle sorte que cette dernière pénètre de bas en haut et chasse, à sa partie supérieure, le petit vin contenu dans les vinasses et que l'on reçoit dans un second bac. Puis on étend à la surface des vinasses submergées du carbonate de sodium, de manière à former un tartrate sodico-potassique, que l'on chasse aussi par déplacement. Enfin, on décompose le tartrate par l'acide chlorhydrique pour obtenir la crème de tartre. Les eaux-mères sont traitées par le chlorure de calcium pour obtenir du tartrate de chaux, dont on retire l'acide tartrique.

Procédé de réduction des composés nitreux, par Bœhringer et fils, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 302744. — 3 août 1900. — 12 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Même procédé que celui indiqué dans le brevet du 5 mars 1900, n° 297856, dans lequel l'étain est remplacé par d'autres métaux, tels que le cuivre, le plomb, le fer, le chrome et le mercure.

Nouveau procédé de fabrication de l'acide gallique par fermentation directe, par de la Fontaine, à Bruxelles, rep. par Thirion. — (Br. 302854. — 7 août 1900. — 19 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le jus tannique fermentescible à une stérilisation pour tuer les microbes nuisibles ; puis à ensemencer de ferments composés de mucédinées seules ou associées à des bactéries hydrolysantes après addition au jus de glucose extrait de malt ou maltopeptone. On peut extraire la diastase des mucédinées et des bactéries, ce qui évite d'additionner le jus de matières azotées.

Procédé de fabrication des cyanures et ferrocyanures alcalins, par Grossmann, rep. par Gudmann. — (Br. 302881. — 8 août 1900. — 16 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer un courant de gaz ammoniac sur un mélange de sulfure ou de foie de soufre et de charbon, que l'on chauffe dans des cornues à 700 ou 800° C.

Description. — Lorsqu'on se sert de sulfure, on emploie parties égales de ce sel et de charbon de bois. Si c'est le foie de soufre qui est utilisé, on prend 100 parties de carbonate de potassium pur, 120 à 140 parties de charbon de bois et 24 parties de soufre. Ces proportions sont celles nécessaires pour empêcher l'agglomération du mélange.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par MM. GERBER et WAHL

A. — BREVETS ALLEMANDS ACCORDÉS PAR L'OFFICE DE BERLIN DU 1er AOUT AU 31 OCTOBRE 1900

Analysés par M. GERBER

Procédé de préparation d'un colorant brun pour coton. LÉOPOLD CASSELLA et Cie, à Francfort-s/M. — (Br. 112484, du 12 décembre 1899.)

Le produit de la réaction du 1-3-dinitro, 4-chlorbenzène sur le p-amidophénol ou sur l'amido-crésol $CH^3 : OH : AzH^2 = 1 : 2 : 5$ est une dinitro-oxydiphénylamine ou dinitro-oxyphényltolylamine. Chauffé avec des alcalis aqueux il fournit, en dégageant de l'ammoniaque, des composés bruns qui, fondus avec du soufre, et des sulfures alcalins, donnent des matières colorantes brunes.

Exemple : On fait bouillir au reflux un mélange de :

Dinitro-oxydiphénylamine	40	kilogrammes
Soude caustique à 40° Bé	80	»
Eau	240	»

Il faut environ 3 à 4 heures jusqu'à ce que le dégagement d'ammoniaque prenne fin. On étend d'eau et précipite par un acide le produit qui, à l'état sec, est en poudre noire amorphe. On fond :

Composé intermédiaire	25	kilogrammes
Soude à 40° Bé	50	»
Soufre	20	»

On porte la température peu à peu jusqu'à 160°. La masse peut être directement utilisée pour la teinture.

Les colorants ainsi obtenus sont très solubles dans l'eau ; les acides les précipitent de ces liqueurs en flocons noirs qui se redissolvent facilement dans les lessives alcalines caustiques ou sulfurées.

Ils teignent le coton sur bains de sel bouillants en nuances jaunes-brunes qu'un passage en chromate fait virer vers le jaune et fixe solidement.

Procédé de préparation de l'acide $\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtol-α_3-sulfonique. BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. 112778, du 12 janvier 1899.)

La fusion alcaline des acides chlornaphtylaminesulfoniques donne lieu à l'échange du chlore pour de l'hydroxyle dans certains cas de positions respectives des groupes substituants. Cet échange s'effectue par exemple pour l'acide α_1-amido-α_4-chlornaphtaline-α_3-sulfonique qui s'obtient en traitant à froid l'α_1 chlor α_4-naphtylamine par l'acide sulfurique fumant.

Cet acide fondu avec les alcalis donne l'acide $\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtol-α_3-monosulfonique du brevet 62289.

Procédé de préparation d'acides nitrosonaphtoldisulfoniques au moyen d'acide $\alpha_1\alpha_4$-dinitronaphtaline-$\beta_2\beta_3$-disulfonique. KALLE et Cie, à Biebrich-s/Rh. — (Br. 113063, du 28 juillet 1899.)

Lorsqu'on fait agir la soude caustique très-diluée sur l'acide $\alpha_1\alpha_4$-dinitro-naphtaline-$\beta_2\beta_3$-disulfonique, on obtient un acide nitrosonitronaphtoldisulfonique. On emploie par exemple :

Acide dinitré	1	partie
Eau	100	»
Soude à 40° Bé	2	»

On déplace un sel acide du produit nitrosonitré en acidulant et ajoutant du sel marin ou du chlorure de potassium.

Si l'on opère en liqueur plus concentrée, par exemple avec :

Acide dinitré	17 parties dans 100 parties d'eau
Soude à 40°	100 » » » » »

en laissant les substances en contact, à la température ordinaire, on arrive à un acide dinitrosodioxynaphtalinedisulfonique, qui, déplacé par un courant de gaz carbonique, se sépare en aiguilles à éclat métallique d'un sel trisodique.

Avec des concentrations de soude intermédiaires, on obtient des mélanges en proportions variables des deux produits. On peut séparer l'un de l'autre en mettant à profit l'inégale solubilité de leurs sels de sodium basiques.

Procédé de production sur fibres de colorants noirs au moyen des amidonaphtimidazols substitués. A. Gallinek, de la Société Krysanowitz, à Post Zawisna (Haute-Silésie). — (Br. 112713, du 26 avril 1898.)

En couplant le tétrazodiphényle ou ses homologues et analogues avec l'α_2-amido-μ-méthyl-$\alpha_1\beta_1$-naphtimidazol :

$$H^2Az.\ C^{10}H^5 \left\langle \begin{matrix} AzH \\ Az \end{matrix} \right\rangle C.\ CH^3$$

on obtient des noirs très peu solubles ou même tout à fait insolubles. Ainsi se comportent aussi les homologues de ce corps et les amido-alphylnaphtylimidazols.

Ces colorants sont surtout intéressants en ce qu'ils se produisent facilement sur la fibre. On imprègne le tissu avec le sulfate de l'amidométhylnaphtimidazol, passe en soude faible, puis imprime avec du tétrazodiphényle convenablement épaissi. Le beau noir que l'on obtient ainsi est absolument résistant au savon, à l'acide et au chlore.

Préparation de couleurs azoïques teignant sur mordants dérivés de l'acide picramique. Actiengesellschaft fur Anilin Fabrikation, à Berlin. — (Br. 112819, du 5 mars 1898.)

On couple le diazodérivé de l'acide picramique avec une m-diamine (m-phénylènediamine, m-tolnylènediamine). Les colorants obtenus teignent la laine chromée en nuances brunes, à reflets très vifs, solides à la lumière et au foulon.

Le sel de sodium du colorant dérivé de la m-toluylènediamine est bien soluble dans l'eau chaude, peu dans l'eau froide. La teinte rouge orangé de cette solution devient plus claire par addition d'alcali ; l'acide acétique fait virer la nuance au bleu-violet et, en liqueur un peu concentrée, détermine un précipité. La solution dans l'acide sulfurique concentré est jaune-orangée ; par addition d'eau elle se trouble et passe au jaune franc. Dans l'acide sulfurique tout à fait étendu, le colorant est très peu soluble en jaune brun-clair.

Le colorant dérivé de la métaphénylènediamine a des propriétés tout à fait analogues.

Couleurs trisazoïques substantives dérivées des dichloranilines. Léopold Cassella et Cie, à Francfort-s/M. — (Br. 112820, du 13 avril 1899.)

Les colorants brevetés présentement sont constitués d'après le schéma :

$$B \left\langle \begin{matrix} Az^2 — \text{acide amidonaphtoldisulfonique H} — Az^2 — \text{dichlorbenzène.} \\ Az^2 — R \end{matrix} \right.$$

B étant le résidu hydrocarboné de la benzidine ou de ses homologues ou produits de substitution ; R étant du phénol, de l'acide salicylique, de la m-phénylènediamine, de l'acide amidonaphtolmonosulfonique-γ ou de l'acide amidonaphtoldisulfonique H.

De pareilles combinaisons ont été décrites dans le brevet 66351 ; mais l'introduction de la dichloraniline communique à ces nouveaux composés des propriétés particulières, inattendues ; les colorants obtenus sont en effet tellement stables en solution alcaline qu'on peut les teindre dans des vases en cuivre.

Suivant la nature des constituants, les nouveaux trisazoïques fournissent des nuances vertes, bleues ou noires.

Couleurs substantives pour coton dérivées de l'acide p-diamidodiphénylamine-o-monocarbonique. Kalle et Cie, à Biebrich-s/Rh. — (Br. 112914, du 11 octobre 1898.)

On combine le tétrazodérivé de l'acide p-diamidodiphénylamine-o-carbonique avec 2 molécules d'un acide naphtolmonosulfonique ou amidonaphtolsulfonique ou 1 molécule d'un de ces acides et 1 molécule d'un autre constituant, ou avec :

1 molécule d'un phénol et 1 molécule d'un acide oxycarbonique ;

1 molécule d'un acide amidonaphtolmonosulfonique et 1 molécule d'une amine ou d'une diamine non-sulfoconjuguée.

Enfin l'on peut produire des molécules plus compliquées, colorants polyazoïques simples ou complexes, en diazotant à nouveau le produit intermédiaire résultant de l'union du tétrazo de l'acide p-diamidodiphénylamine-o-monocarbonique avec 1 molécule d'une amine ou d'un amidophénol, etc., pouvant à son tour fournir un groupe diazoïque actif. Le nouveau tétrazodérivé est saturé par 2 molécules d'un même constituant ou par 2 molécules différentes.

Procédé de préparation de colorants disazoïques secondaires teignant sur mordants. Actien Gesellschaft fur Anilinfabrikation, à Berlin. — (Br. 113241, du 23 septembre 1896.)

On combine le diazodérivé de l'acide picramique avec 1 molécule d'acide α_1-naphtylamine-β_3-monosulfonique, pur ou mélangé d'acide β_4 sulfonique. Le dérivé amidoazoïque obtenu est à son tour diazoté, et, par combinaison avec le β-naphtol, il fournit un colorant noir teignant la laine sur mordants métalliques. On peut aussi chromer après teinture ; on a ainsi des noirs très nourris, absolument solides au foulon et à la lumière.

Procédé de transformation de l'acide di-éthylamido-m-oxybenzylbenzoïque en acide di-éthylamido-oxyanthraquinonesulfonique. Société Anonyme de matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis, à Paris. — (Br. 112913, du 15 mai 1898.)

L'acide diéthylamido-m-oxybenzylbenzoïque de Haller et Guyot (*Compt. Rend.* 126 (1898), p. 125), traité par l'acide sulfurique fumant ou oléum, s'oxyde et se sulfoconjugue pour donner un acide di-éthylamido-oxy-anthraquinonesulfonique.

Pour 1 partie de l'acide de Haller on emploie 8 à 10 parties d'oléum à 30 % SO^3. On évite une trop rapide élévation de la température. Il se dégage de l'anhydride sulfureux et la liqueur se colore en orangé-rouge. On verse sur de la glace et recueille le précipité formé.

L'acide diéthylamido-m-oxyanthraquinonesulfonique cristallise en fines aiguilles rouges-brunes. Il se dissout dans l'alcool en brun-rouge; il est insoluble dans le benzène, l'éther, etc. Il est assez soluble dans l'eau chaude, neutre, acidulée ou alcaline. La teinte de la dissolution est la même dans les 3 cas.

La couleur de la solution dans l'acide sulfurique fumant est rouge-orangée; dans l'acide à 66° jaune-verdâtre; dans l'acide étendu brune-rouge.

Ce composé teint la laine sur bains acides en rouge vineux; les bains s'épuisent bien.

Procédé de préparation de colorants du groupe anthracénique. Badische Anilin und Soda-fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. 113011, du 17 octobre 1899.)

Les deux acides mononitroanthraquinonemonosulfoniques obtenus par nitration de l'acide anthraquinonemonosulfonique se condensent à l'ébullition avec les amines aromatiques pour donner de nouveaux colorants. Il est probable que le reste alphylamine se substitue au groupe nitré, en sorte que le produit obtenu serait un acide monoalphylamidoanthraquinonemonosulfonique.

Les nouveaux colorants teignent la laine chromée ou non-mordancée en nuances rouges, violettes ou brunes.

Matières colorantes du groupe du stilbène. — The Clayton Aniline C° Limited, à Clayton, près Manchester. — (Br. 113514, du 4 décembre 1897).

On obtient des colorants jaunes ou orangés, directs pour coton, se rattachant au groupe du stilbène, en condensant l'acide dinitrostilbènesulfonique avec des amines ou diamines primaires, en présence d'alcalis caustiques.

L'acide dinitrostilbènesulfonique s'obtient de la manière suivante :

On dissout 200 grammes de p-nitrotoluènesulfonate de sodium dans 2 litres d'eau chauffée à 80° C. On ajoute successivement, en remuant, 100 centimètres cubes de lessive de soude caustique à 30 % NaOH et 234 centimètres cubes d'hypochlorite de sodium à 14 % de chlore actif. On doit percevoir un léger excès de chlore. On neutralise maintenant avec HCl en laissant encore une faible réaction alcaline et, après addition de sel marin, on laisse cristalliser le dinitrostilbènedisulfonate de sodium.

Parmi les amines qu'il est intéressant de condenser avec l'acide dinitrostilbènedisulfonique, nous relevons en particulier la primuline et l'acide déhydrothiotoluidinesulfonique. Si l'on opère avec une diamine, le colorant obtenu contient en général un groupe AzH^2 libre, diazotable sur fibre, permettant de développer des nuances plus foncées par passage en bain de phénol, amine, etc.

Les réactions paraissent se produire suivant l'équation :

$$\begin{array}{l} CH.\ C^6H^3 \begin{cases} SO^3H \\ AzO^2 \end{cases} \\ \Vert \\ CH.\ C^6H^3 \begin{cases} AzO^2 \\ SO^3H \end{cases} \end{array} + C^6H^5.\ AzH^2 = H^2O + \begin{array}{l} CH.\ C^6H^3 \begin{cases} SO^3H \\ Az^2O.\ C^6H^5 \end{cases} \\ \Vert \\ CH.\ C^6H^3 \begin{cases} AzO^2 \\ SO^3H \end{cases} \end{array}$$

ou bien :

$$\begin{array}{l} CH.\ C^6H^3 \begin{cases} SO^3H \\ AzO^2 \end{cases} \\ \Vert \\ CH.\ C^6H^3 \begin{cases} AzO^2 \\ SO^3H \end{cases} \end{array} + 2\left(C^6H^3(CH^3) \begin{array}{c} Az \\ S \end{array} C.\ C^6H^3(SO^3H).\ AzH\right)$$

$$= \begin{array}{l} CH.\ C^6H^3 \begin{cases} SO^3H \\ Az^2O.\ C^6H^3(SO^3H)C \begin{array}{c} Az \\ S \end{array} C^6H^3.\ CH^3 \end{cases} \\ \Vert \\ CH.\ C^6H^3 \begin{cases} Az^2O.\ C^6H^3(SO^3H)C \begin{array}{c} S \\ Az \end{array} C^6H^3.\ CH^3 \\ SO^3H \end{cases} \end{array} + 2H^2O$$

Les propriétés des colorants obtenus les différencient nettement de ceux décrits dans le brevet 99575.

Matières colorantes du groupe du stilbène. The Clayton Aniline C° Limited, à Clayton, près Manchester. — (Br. 113513, du 4 décembre 1897.)

Si l'on traite les produits de condensation obtenus suivant les brevets 113514 (précédent) 100613 ou 101760, par des agents de réduction alcalins, on obtient des colorants teignant directement le coton en jaune-orangé ou orangé-rouge, qui paraissent être des azoïques.

Exemple : Soit le produit de condensation de l'aniline avec l'acide dinitrodibenzyldisulfonique (brevet 101760). On en dissout 10 kilogrammes dans 100 litres d'eau chaude, alcalinise avec 10 litres de soude caustique à 40° et réduit en faisant couler en mince filet, dans la liqueur bien agitée, 20 litres

d'une dissolution à 10 % de glucose. On maintient pendant quelques heures à 80° C, puis on neutralise l'excès de soude et précipite le colorant par le sel marin.

Il est en poudre brune, soluble dans l'eau en orangé, dans l'acide sulfurique concentré en violet. Les acides minéraux produisent dans la liqueur un précipité brun-noir. Il teint directement le coton en orangé-jaune.

Colorants polyazoïques préparés avec les acides amidonaphtolsulfoniques. Léopold Cassella et Cie, à Francfort-s/M. — (Br. 113785, du 28 juin 1895.)

On couple 1 molécule du tétrazodérivé d'une p-diamine avec 1 molécule d'un monoazoïque de la constitution :

Acide amidonaphtolsulfonique I — Az^2 — Acide amidonaphtolsulfonique II.

Le produit intermédiaire est diazoté à nouveau et saturé avec m-phénylènediamine ou m-toluylènediamine.

Comme paradiamine on peut employer :

Paraphénylènediamine.
Diamidodiphénylamine.
Tolidine ou dianisidine.

Comme acide amidonaphtolsulfonique on a le choix entre :

Acide $\beta_1\alpha_4$-amidonaphtol-β_3-sulfonique.
» $\beta_1\alpha_4$-amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfonique.
» $\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfonique.
» $\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtol-α_2-sulfonique.
» $\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtol-$\beta_1\alpha_2$-disulfonique.

Les colorants polyazoïques teignent directement le coton en noir.

Préparation de colorants coton solides au chlore au moyen de l'acide $\alpha_1\alpha_4$-naphtacétol-$\beta_2\beta_3$-disulfonique. Gesellschaft fur Chemische Industrie, à Bâle. — (Br. 113892, du 27 juillet 1899.)

On unit le diazodérivé de la dinitrothioxylidine ou le tétrazodérivé de la m-dichlorbenzidine (m-dichlor-p-diamidodiphényle) avec l'acide α_1-α_4-naphtacétol-β_2-β_3-disulfonique. Les colorants rouges bordeaux ainsi produits teignent le coton en nuances solides, résistant au chlore.

On peut aussi préparer ces colorants en combinant les diazos ou tétrazodérivés avec l'acide $\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtol-β_2-β_3-disulfonique et acétylant ensuite les azoïques simples ou complexes obtenus.

Les colorants acétylés ont à peu près les nuances des azoïques primitifs ; ils s'en distinguent par leur résistance au chlore.

Procédé de fabrication de couleurs coton substantives dérivées de l'acide nitro-m-phénylènediaminesulfonique. Badische Anilin und Sodafabrik, à Ludwigshafen-s/Rh. — (Br. 113891, du 25 novembre 1899.)

Les diazos des déhydrothiodérivés benzéniques — en particulier ceux de la primuline et de l'acide déhydrothiotoluidinesulfonique — donnent avec l'acide nitro-m-phénylènediaminesulfonique des colorants d'un jaune brillant, bien solubles, donnant sur coton, directement, des nuances de bonne solidité aux acides, au lavage, au chlore. D'après son mode de production, la constitution de l'acide nitro-m-phénylènediaminesulfonique employé serait représentée par le schéma :

AzH^2 (en haut), O^2Az — (à gauche), — AzH^2 (à droite), SO^3H (en bas)

Colorants azoïques substantifs, violets et noirs bleutés dérivés de l'acide p-diazobenzène-o-sulfonique-azo-métaphénylènediamine ou m-toluylènediamine. Farbwerke, anciennement Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst-s/M. — (Br. 113931, du 10 novembre 1898.)

On obtient des colorants de nuances allant du violet au noir bleuté en couplant l'acide p-diazobenzène-o-sulfonique-azo-m-phénylènediamine :

x — Az^2 —⟨ ⟩— Az^2 —⟨ ⟩— AzH^2
(premier noyau : SO^3H ; second noyau : AzH^2)

avec 1 molécule de m-phénylènediamine, de m-crésylènediamine, de phénol, d'acide amidonaphtolsulfonique S, d'α-naphtylamine, d'$\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtol, acide dioxynaphtalinesulfonique R, acide amidonaphtolsulfonique E — acide $\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtol β_4-sulfonique — acide amidonaphtolsulfonique R, acide α_4-naphtol-β_3-sulfonique-β_1-azo-m-phénylènediamine.

On couple de même l'acide p-diazobenzène-o-sulfonique-azo-m-toluylène diamine avec 1 molécule de :

Phénylènediamine
Acide amidonaphtolsulfonipue S
Acide α_4-naphtol-β_3-sulfonique-β_1-azo-m-phénylènediamine.
Acide α_4-naphtol-β_3-sulfonique-β_1-azo-α-naphtylamine.

Les couleurs obtenues teignent le coton non mordancé, sur bains alcalins, en nuances très nourries ; on peut par diazotation et révélateur approprié, renforcer encore ces nuances et augmenter leur solidité déjà très remarquable.

Procédé de préparation de couleurs coton bleues. Farbenfabriken, anciennement F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. 113195, du 10 avril 1897.)

Les colorants bruts obtenus suivant le brevet anglais 17738 de 1895, par fusion des acides périamidonaphtolsulfoniques avec du soufre et un sulfure alcalin, peuvent être scindés en deux colorants : l'un qui teint le coton à froid, en belles nuances bleues, l'autre donnant des nuances brunes ou noires brunâtres.

La séparation s'effectue en extrayant le produit brut de la fusion sulfurée, convenablement concassé, au moyen de petites quantités d'eau chaude, jusqu'à ce que l'eau ne se colore pour ainsi dire plus.

Exemple : on neutralise avec une proportion équivalente de soude caustique à 40° Bé, 50 kilogrammes d'acide $\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfonique. On chauffe le sel avec 81 kilogrammes de sulfure de sodium sec et 75 kilogrammes de soufre. La température est portée peu à peu à 200° jusqu'à ce que la cuite, d'abord liquide, redevienne complètement solide et facile à pulvériser à froid. On clot à ce moment la marmite à agitateur où s'opère la réaction et l'on chauffe durant 4 heures à environ 240° C.

Le produit en masse noire grisâtre est pulvérisé et extrait par l'eau chaude jusqu'à ce que les dernières extractions soient incolores.

C'est la partie soluble de la cuite qui représente la couleur bleue. (Voir plus loin le brevet additionnel 113332).

Procédé de préparation de colorants au moyen de la β-naphtoquinone et de ses dérivés. Chemische Fabrik von Heyden, à Radebeul, près Dresde. — (Br. 113336, du 22 décembre 1898.)

Lorsqu'on fait agir sur la β-naphtoquinone (1-2-dioxynaphtaline) ou sur la β-dinaphtylquinhydrone de l'acide sulfurique fumant ou simplement concentré, avec ou sans addition d'acide borique, à des températures de 120-230°, on obtient des couleurs qui teignent la laine non mordancée en nuances bleues verdâtres, allant jusqu'au brun, la laine mordancée en nuances foncées, diversement teintées, suivant le mordant, allant jusqu'au noir.

Exemple : On mélange avec les précautions convenables :

β-naphtoquinone.	30 kilogrammes
Acide sulfurique fumant à 5 % d'anhydride.	300 »

Dans la solution chauffée vers 100°, on porte :

Acide borique.	20 kilogrammes

et l'on chauffe maintenant vers 130°. La masse d'abord vert foncé prend bientôt une nuance noire bleutée qui, plus tard, vire au noir rougeâtre. En même temps il se dégage beaucoup d'acide sulfureux. On interrompt l'opération après 1/2 heure ou 1 heure, lorsqu'une tâte versée dans l'eau et alcalinisée avec une lessive caustique donne une solution limpide, de nuance bleue verte. On verse la cuite dans environ 5 000 litres d'eau, recueille la matière colorante précipitée, lave à l'eau, puis à la soude étendue et finalement encore à l'eau pure jusqu'à neutralité. La nuance du produit varie quelque peu suivant les conditions de travail : concentration de l'acide sulfurique, proportion de l'acide borique, température.

Procédé de préparation de colorants bleus pour coton. Addition au brevet 113195, du 10 avril 1897. Farbenfabriken, anciennement Fr. Baeyer et Cie, à Elberfeld. — (Br. 113332, du 13 mai 1897.)

La cuite brute obtenue en chauffant les acides péridioxynaphtalinesulfoniques avec du soufre et du sulfure alcalin (brevet 95918) peut être scindée par lixiviation à l'eau en deux colorants dont l'un teint le coton en bleu (br. 113195, voir plus haut). Celui-ci se dissout lorsqu'on extrait à plusieurs reprises la cuite pulvérisée à l'eau chaude. On réunit les extraits filtrés et précipite par le sel.

Le nouveau bleu teint directement le coton sur bains alcalins froids en nuances bleues ; lorsqu'on fait bouillir et surtout si l'on ajoute au bain des substances réductives (glucose et alcali, sulfure alcalin, etc.) la nuance obtenue est d'abord jaune brunâtre ; mais, par exposition à l'air ou rinçage à l'eau courante, le bleu se développe.

La partie insoluble de la cuite teint, sur bains de sulfure alcalin, en nuances brunes allant jusqu'au noir.

Procédé de fabrication d'une couleur coton brune. Badische anilin und Sodafabrik, à Ludwigshafen. — (Br. 113337, du 29 septembre 1899.)

En nitrant l'acide p-amidophénol-o-sulfonique à des températures inférieures à 0°, on obtient l'acide p-amidophénol-o-nitro-o-sulfonique :

OH
H. O^3S — ⬡ — AzO^2
AzH^2

Si l'on traite cet acide par le dinitrochlorbenzène, en présence d'agents alcalins (soude carbonatée, acétate de sodium), on obtient un produit de condensation ne contenant plus de groupe amido diazotable auquel nous assignons, par analogie, le formule :

SO^3H AzO^2
HO — ⬡ — AzH — ⬡ — AzO^2
AzO^2

c'est-à-dire un dérivé de la diphénylamine. Celui ci donne, par fusion sulfurée alcaline à 140 C., un colorant brun marron, remarquable par son affinité pour la fibre végétale. Le traitement ultérieur du coton teint par un bain de sulfate de cuivre remonté d'acide pyroligneux pousse la nuance au brun foncé. Ces nuances sont d'une solidité exceptionnelle.

Procédé de préparation d'un colorant noir. Farbwerke Muhlheim, anciennement A. Leonhardt et Cie, à Muhlheim-s/Rh. — (Br. 113418, du 5 mars 1899.)

L'o-oxy-o^1-p^1-dinitrodiphénylamine que l'on obtient en condensant l'o-amidophénol avec le dinitrochlorbenzène donne, par fusion avec du soufre et un sulfure alcalin, un colorant qui teint directement le coton en noir solide au lavage. Ce noir est plus foncé que celui qu'on obtient en partant de la p-oxy-o^1-p^1-dinitrodiphénylamine. Un chromage subséquent le modifie à peine.

On prépare le colorant en partant de l'acide o-oxy-o^1-p^1-dinitrodiphénylamine ou de son sel de sodium très bien cristallisé, peu soluble dans les lessives alcalines. On chauffe :

Dérivé de la diphénylamine		10 kilogrammes
Fleur de soufre		20 »
Sulfure de sodium cristallisé		60 »
Eau	environ	40 »

La température est portée doucement jusque vers 150° jusqu'à ce que la cuite soit bien sèche. Cette masse pulvérisée peut être utilisée directement pour la teinture.

Procédé de préparation d'une couleur coton bleue. Addition au brevet 113332. Farbenfabriken, anciennement F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. 113333, du 1er juillet 1897.)

D'après le brevet principal, on extrait une couleur bleue par lixiviation de la cuite brute des acides péri-dioxynaphtalinedisulfoniques. Un colorant analogue s'obtient en fondant l'$\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtaline avec du soufre et des sulfures alcalins ou avec d'autres mélanges agissant de même, tels que soufre et alcalis, polysulfures alcalins, etc. Le produit est repris par l'eau, suivant le procédé du brevet 113332 jusqu'à complète dissolution du colorant soluble que l'on déplace des lessives réunies et filtrées par le sel marin.

Ce colorant teint le coton non mordancé, sur bains bouillants additionnés de réducteurs comme soude et sucre de raisin, sulfure alcalin et autres analogues, en nuances jaunes brunes. En présence de certains réducteurs comme les sulfures, la réduction s'opère déjà à froid. La coloration brune-jaunâtre passe peu à peu au bleu, à l'air ; le virage est instantané au rinçage à l'eau. La teinture en bain caustique sans réducteur donne immédiatement le bleu. Les nuances obtenues sont solides aux alcalis et à la lumière.

Procédé de préparation d'une couleur coton bleue. Addition au brevet 113195. Farbenfabriken, anciennemeni F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. 113334, du 1er juillet 1897.)

Au lieu du produit de la fonte soufrée des acides $\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtolsulfoniques, on traite, suivant les indications du brevet principal l'$\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtol. On extrait de la cuite brute le colorant bleu plus soluble par lixiviation à l'eau. On réunit les lessives filtrées et précipite par le sel.

Le colorant bleu ainsi préparé possède les caractères généraux de celui dérivé des acides périamidonaphtolsulfoniques.

Procédé de préparation de colorants coton violets. Addition au brevet 113195. Farbenfabriken, anciennement Fr. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. 113195, du 10 avril 1897).

Les acides amido $\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalinedisulfoniques, et, de même, toutes substances pouvant donner un tel acide par réduction (acides nitroso-$\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalinedisulfoniques, colorants azoïques dérivés de l'acide $\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtalinedisulfonique) fournissent par la fusion soufrée deux colorants que l'on sépare en mettant à profit leur inégale solubilité dans l'eau. Le plus soluble teint le coton en nuances violettes ; l'insoluble donne des bruns plus ou moins teintés de gris.

La séparation s'effectue comme pour les colorants analogues décrits dans les brevets précédents (113195 — 113332 — 113333 — 113334). Le texte actuel ajoute seulement que la précipitation du colorant soluble peut être effectuée par le chlorure de zinc.

Procédé de préparation d'un noir direct pour coton. Actien Gesellschaft fur Anilinfabrikation, à Berlin. — (Br. 113515, du 20 octobre 1899.)

La condensation de l'o-amido-p-chlorphénol avec le dinitrochlorbenzène engendre une dinitrochloroxydiphénylamine du type :

$$O^2Az - C_6H_3(AzO^2) - AzH - C_6H_3(Cl)(OH)$$

Par fusion de cette base avec du soufre et des sulfures alcalins, on aboutit à un colorant soufré qui teint directement le coton en nuances noires nuancées de vert très nourries.

Exemple de préparation : Dans un mélange fondu de :

Soufre	20 kilogrammes
Sulfure de sodium	50 »
Eau	15 »

chauffé vers 80° C. on introduit :

Dérivé de la diphénylamine décrit ci-dessus	10 kilogrammes

On porte peu à peu la température jusque vers 140-150°. On maintient à cette dernière température ou même on chauffe un peu plus haut, jusqu'à ce que la masse soit sèche et pulvérisable. On peut aussi reprendre la cuite encore molle par l'eau bouillante et précipiter le colorant par le sel.

Il se dissout dans les lessives de sulfure de sodium en vert-bleu foncé : l'addition d'alcali caustique fait virer la nuance au violet brun. Les acides minéraux, l'acide acétique aussi déplacent l'acide colorant en flocons brun-noirs. Le sel marin précipite le colorant soluble en noir verdâtre ; il n'est pas soluble dans l'alcool. Le colorant se réduit aisément, en lessive caustique, par la poudre de zinc ; la liqueur brune, peu foncée, reprend à l'air sa nuance noire primitive. La solution sulfurique est d'un vert-brun assez laid, virant à chaud au noir violacé ; si l'on étend d'eau, le colorant se sépare en poudre violette-brune. L'acide sulfurique fumant à 23 °/₀ d'anhydride le dissout en noir-verdâtre.

Préparation d'un colorant noir soufré. FARBWERKE, anciennement MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hœchst-s/M. — (Br. 113516, du 11 mars 1899.)

On condense molécules égales de p-amido-o-crésol et d'acide p-nitrochlorbenzène-o-sulfonique, en présence d'acétate de sodium. L'acide p-oxy-m-méthyl-p_1-nitrodiphénylamine o_1-sulfonique (ou l'amidodérivé correspondant) obtenu se transforme, par fusion soufrée à basse température, en un colorant gris-violet, à température plus élevée en un beau noir.

Celui-ci s'obtient en chauffant le mélange de :

Acide p-oxy-m-méthyl-p_1-amidodiphénylamine-o_1-sulfonique . .	1 partie
Sulfure de sodium.	3 »
Soufre	1 »

On porte peu à peu 180° où l'on se maintient durant 2 heures, puis à 240° pendant 3 à 4 heures. Il se dégage en abondance de l'hydrogène sulfuré.

La cuite brute est en masse poreuse de teinte foncée ; sa solution aqueuse peut être directement employée pour la teinture en noir du coton non-mordancé.

Procédé de préparation d'un colorant coton noir-vert. BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, à Ludwigshafen-s/Rh. — (Br. 113795, du 18 mai 1899.)

On chauffe au réfrigérant à reflux molécules égales de dinitrochlorbenzène et d'acide o-amidophénol-p-sulfonique, en présence d'agents neutralisant l'acide chlorhydrique mis en liberté, comme carbonate ou acétate de sodium.

L'oxydinitrodiphénylamine sulfonate de sodium cristallise en partie par le refroidissement en petits cristaux jaunes orangés ; on déplace le reste du produit par le sel marin.

On fond ensemble :

Sel de sodium ci-dessus	42 parties
Sulfure de sodium cristallisé ($Na^2S + 9\,Aq$).	150 »
Fleur de soufre	40 »
Eau	10 »

On chauffe peu à peu jusqu'à 160°. Lorsque la masse a séché, on porte encore pendant quelque temps à 170° environ.

La cuite est soluble dans l'eau en vert ; on peut l'employer directement en teinture où elle fournit, sur coton ou fibres végétales, des noirs verdâtres de toute solidité aux alcalis, au savon, aux acides, à la lumière. Un traitement ultérieur au chromate, sels de cuivre, etc., ne modifie pas sensiblement la nuance et n'augmente pas la solidité déjà presque absolue.

Procédé de préparation de noirs substantifs. SOCIÉTÉ ANONYME DES MATIÈRES COLORANTES ET PRODUITS CHIMIQUES DE SAINT-DENIS, à Paris. — (Br. 113893, du 22 septembre 1894.)

On fait agir le chlorure de soufre du commerce sur un composé aromatique simple : aniline, phénol, puis on fond le produit avec un dérivé aromatique plus complexe, polyamidé ou oxyamidé.

Exemple : Dans un récipient en fonte, clos, à agitateur, relié avec un réfrigérant à reflux, on fait arriver lentement sur 150 parties de chlorhydrate d'aniline chauffé à 120-130° C, du chlorure de soufre (240 parties). Lorsque l'actif dégagement d'acide chlorhydrique qui se produit au début a pris fin, on porte la température jusque vers 180° ; à ce moment il n'y a plus de condensation dans le reflux. On ajoute en une fois 120 parties de p-phénylènediamine et porte la température à 200° C pendant 8 heures.

Le produit de la cuite, en masse spongieuse, noire, brillante, est dissous dans une solution concentrée de 1 000 parties de sulfure de sodium cristallisé ; il faut plusieurs heures de malaxage à chaud, vers 120° C, pour rendre la masse homogène. On sèche finalement vers 200°.

L'aniline peut être remplacée, dans l'exemple précité, par du phénol, du crésol, etc. ; au lieu de p-phénylènediamine on peut employer du p-amidophénol, de la p-oxy-o-p-diamidodiphénylamine, etc.

Les colorants obtenus teignent le coton non mordancé, sur bains légèrement salés, en nuances brunes qui foncent et virent au noir par exposition à l'air ou sous l'action de bains oxydants : bichromate et acide ou autres analogues.

Ils donnent des laques insolubles avec les sels des métaux lourds ; d'où la possibilité de les fixer avec des mordants et de rendre les nuances remarquablement solides à l'action de lessives même concentrées.

Procédé de préparation d'un colorant brun direct. ACTIEN GESELLSCHAFT FUR ANILIN FABRIKATION, à Berlin. — (Br. 113945, du 28 mars 1897.)

Lorsqu'on sulfoconjugue et nitre ensuite le m-xylène, on obtient l'acide dinitroxylènesulfonique du type :

CH^3
O^2Az AzO^3
CH^3
SO^3H

Celui-ci engendre par fusion soufrée un très beau colorant brun direct pour coton. On chauffe :

Dinitroxylènesulfonate de sodium . .	25	kilogrammes
Sulfure de sodium cristallisé	75	»
Soufre	30	»
Eau	5	»

La température est portée peu à peu jusqu'à 200-220° où elle est maintenue jusqu'à dessiccation de la masse. Le produit de la cuite s'emploie directement dans la teinture.

Procédé de préparation de l'indigo. Addition aux brevets 105569 et précédents compléments. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen-s/Rh. — (Br. 109319, du 16 mai 1899.)

Le brevet principal décrit la préparation de leucodérivés de l'indigo par fusion de l'acide anthranilique avec des polyhydroxydérivés de la série grasse et des alcalis. Ces leucodérivés s'oxydent en solution aqueuse en donnant de l'indigo. Nous avons constaté que la réaction se passe en 2 phases ; lorsqu'on chauffe les constituants jusqu'à première réaction, accompagnée déjà d'un dégagement gazeux, et qu'on interrompt l'opération avant formation d'un leuco-indigo, on isole un produit intermédiaire que l'on peut purifier et dont la transformation ultérieure en indigo ne donne plus de produits accessoires.

L'intermédiaire a les caractères chimiques d'un acide amidé, soluble dans les alcalis déplacé de ses solutions par neutralisation ménagée et évaporation partielle. Dans le cas spécial où l'alcool polyatomique employé est la glycérine ou la mannite, ce produit consiste essentiellement en acide phénylglycine-o-carbonique. Celui-ci se métamorphose en leuco-indigo sous l'action d'agents déshydratants, en particulier sous l'action des alcalis ou en chauffant le sel alcalin avec de l'anhydride acétique.

Procédé de préparation de couleurs dérivées des anthraquinones dialphyldiamidées halogénées. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. 113934, du 5 juillet 1899.)

Les dérivés halogénés des dialphyldiamido-anthraquinones préparés suivant le brevet 106227 sont traités par l'acide sulfurique concentré mélangé d'acide borique. Il se forme, aussi bien à la température ordinaire déjà qu'à chaud, des colorants que l'on solubilise par sulfoconjugaison au moyen d'acide fumant

Soit par exemple la brom-1-5 dianilido-anthraquinone préparée d'après l'exemple 2 du brevet 106227. On en mélange 100 parties avec 100 parties d'acide borique anhydre et délaie le tout dans 2 000 parties d'acide sulfurique à 66° Bé. Après 24 heures de contact à froid, le mélange a pris une belle couleur violette. Pour achever la réaction, on chauffe encore durant 12 heures à 70-100°. Le colorant produit est immédiatement sulfoconjugué par addition de 2 000 parties d'acide fumant à 40 $^0/_0$ d'anhydride et exposition à une température de 130° jusqu'à ce que la cuite ait une solubilité suffisante à l'eau. On déplace la matière colorante par neutralisation partielle de l'acide et addition de sel marin. Elle est en pâte bleue, donnant à sec une poudre violette, de moyenne solubilité à l'eau. La solution aqueuse est bleue-violette, l'alcoolique et celle dans l'aniline sont bleu pur ; la solution dans la soude caustique est vert bleu, celle dans l'acide sulfurique franchement verte.

Ce colorant donne sur laine non mordancée des bleus, sur laine chromée des bleus verts.

Les autres dérivés halogénés des dialphyldiamido-anthraquinones que l'on peut préparer d'après le brevet 106227 donnent, dans les mêmes conditions, des colorants de propriétés analogues.

Procédé de préparation de dérivés halogénés des dialphyldiamido-anthraquinones. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. 113292, du 28 juillet 1899.)

Les sulfodérivés des dialphyldiamido-anthraquinones préparés suivant les indications du brevet 108274, traités par des halogènes, perdent les groupes sulfoniques qui sont remplacés par des atomes de l'élément halogène.

On peut opérer en solution aqueuse, acétique ou tout autre convenable. Le produit halogéné se sépare après un temps plus ou moins long selon la nature du point de départ ; il est quelquefois utile de chauffer.

Les dérivés halogénés ainsi obtenus ne sont pas plus que ceux du brevet 106227 des substances homogènes ; ce sont des mélanges de diverses dialphylamido-anthraquinones polyhalogénées.

Procédé de fabrication de l'acide isatique. FARBENFABRIKEN, anciennement F. BAYER et Cie, à ELBERFELD. — (Br. 112976, du 1er juillet 1899.)

Niementowski et Rozansky (1) ont obtenu l'acide isatique en faisant agir l'éther chlor-formique sur l'acide carboxy-éthylanthranilique.

On sait que cet acide se forme aussi en partant de l'acide anthranilique ; sous l'action de l'éther chlor-formique, il se fait transitoirement de l'éther carboxy éthylanthranilique qui, à son tour, réagit avec le chlorformiata alcoolique engendrant l'acide isatique. Dans ce dernier procédé, le rendement est faible. Nous avons trouvé que l'acide isatique prend naissance quasi quantitativement lorsqu'on remplace dans cette réaction le chlor-formiate d'éthyle (ou de méthyle) par le chlorure d'acétyle. La réaction avec l'éther carboxyalcoylanthranilique est nette et à grand rendement.

Procédé de fabrication d'éther diméthylsulfurique. ACTIENGESELLSCHAFT FUR ANILINFABRIKATION, à Berlin. — (Br. 113239, du 8 mars 1899.)

On fait agir de l'acide sulfurique fumant sur de l'alcool méthylique en modérant la température du mélange. On distille le produit dans le vide. On obtient ainsi, de 200 grammes d'alcool méthylique, environ 260 grammes de sulfate neutre de méthyle. Les procédés publiés jusqu'ici donnaient à peine

(1) *Berichte d. d. chem. G.*, 22, p. 1673.

30 grammes de ce sulfate pour 200 grammes d'alcool [1]. Il constitue un réactif de méthylation économique et commode en raison de son point d'ébullition assez élevé (188°).

Procédé de purification de l'anthracène. THOMAS WILTON, à Beckton (Essex) Angleterre. — (Br. 113291, du 11 mars 1899.)

On extrait l'anthracène brut par l'ammoniaque liquide sous une pression convenable ; les impuretés sont dissoutes par le réactif qui laisse l'anthracène.

Procédé de préparation de mono-acétylindoxyle. FARBENFABRIKEN, anciennement F. BAYER et Cie. — (Br. 108761, du 4 mars 1899.)

Les deux groupes acétyle du diacétylindoxyle décrit dans le brevet 113240, (voir plus loin) se comportent différemment à l'égard des agents de saponification. L'acétyle fixé à l'oxygène est enlevé bien plus facilement que celui fixé à l'azote. Nous avons réussi à régler la saponification de telle sorte que l'acétyle de l'oxhydryle est seul éliminé en donnant avec un excellent rendement le mono-acétylindoxyle jusqu'ici inconnu de la formule :

$$C_6H_4\begin{cases} Az(CO.CH^3) \\ C(OH) \end{cases}\!\!>CH$$

Nous employons comme agent de saponification le sulfite de sodium neutre ou acide, le phosphate de sodium ou d'autres agents alcalins peu basiques.

Le monoacétylindoxyle offre de l'intérêt pour la teinture et l'impression comme matière première pour développer l'indigo sur fibre.

Procédé de préparation du diacétylindoxyle et de ses dérivés. FARBENFABRIKEN, anciennement F. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. 113240, du 16 février 1898.)

On soumet l'acide phénylglycine-o-carbonique, seul ou mélangé à des sels comme l'acétate de sodium, à l'action de l'anhydride acétique. La réaction s'effectue à 100° déjà ; mais elle est rapide à la température d'ébullition de l'anhydride acétique. Il se forme, avec perte d'eau et d'anhydride carbonique, du diacétylindoxyle, suivant l'équation :

$$C^6H^4\begin{cases} AzH.\ CH^2.\ CO.\ ONa \\ CO^2Na \end{cases} + 3\begin{matrix} CH^3.\ CO \\ CH^3.\ CO \end{matrix}\!\!>O$$

$$= C^6H^4\begin{cases} Az(CO.\ CH^3) \\ C(O.\ CO.\ CH^3) \end{cases}\!\!>CH + CO^2 + 2CH^3.\ CO.\ ONa + 2CH^3.\ CO.\ OH.$$

Le diacétylindoxyle se saponifie aisément sous l'action des réactifs alcalins, et fournit ainsi, suivan les réactions connues, de l'indigo.

Si l'on soumet à la même réaction les dérivés acidylés de l'acide phénylglycinecarbonique, par exemple l'acide acétyl ou benzoylphénylglycinecarbonique, on aboutit au même diacétylindoxyle.

Le même procédé est applicable aux produits de substitution de l'acide phénylglycine-o-carbonique qui contiennent les groupes substituants dans le noyau benzénique ; on obtiendra par exemple un acide diacétylindoxyl-p-carbonique de la formule :

$$HO.\ OC-C_6H_3\begin{cases} Az(CO.\ CH^3) \\ C(O.\ CO.\ CH^3) \end{cases}\!\!>CH$$

Procédé pour isoler deux nitro-m-toluylaldéhydes du produit de nitration du m-toluylaldéhyde, tous deux utilisables pour la préparation de l'indigo. SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES USINES DU RHONE, anciennement GILLIARD, P. MONNET et CARTIER, à Lyon. — (Br. 113604, du 6 décembre 1898.)

L'huile obtenue par nitration du m-toluylaldéhyde est utilisable directement, suivant le brevet 21683, pour la préparation de l'indigo. Ce produit est cependant un mélange d'au moins trois nitraldéhydes dont deux seulement, celles qui ont le groupe nitro en ortho par rapport au groupe COH, donnent de l'indigo, savoir :

$$C_6H_3(CH^3)(AzH^2)(CHO) \qquad O^2Az-C_6H_3(CH^3)(CHO)$$

Nous séparons ces constituants en fractionnant l'huile brute sous pression réduite. L'un deux fond à 64°, l'autre à 44° C.

Chacun deux individuellement conduit à un indigo de nuance très pure, dont l'un est plus verdâtre, l'autre au contraire teinté de rouge. Comme les conditions de transformation ne sont pas les mêmes pour chacun des aldéhydes, le résultat fourni par le procédé du brevet 21683 est forcément incomplet.

(1) Voir Villiers, *Bulletin Soc. chim.*, 34, p. 26.

Procédé de préparation de dérivés de la 1-8 et de la 1-5 dinitroanthraquinone. FARBWERKE, anciennement MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hœchst-s/M. — (Br. 113676, du 10 mai 1899.)

On chauffe la dinitro-anthraquinone avec du sulfate de nitrosyle et de l'acide sulfurique monohydraté jusque vers 180° C. On emploie par exemple :

1-8 dinitro-anthraquinone.	1 kilogramme
Sulfate de nitrosyle.	2 »
Acide sulfurique monohydraté	15 »

On maintient à 170° environ jusqu'à ce que le produit soit soluble sans aucun louche dans l'acide à 66° Bé. On le verse sur de la glace. Le produit qui se sépare en poudre jaune-brune est azoté et ne contient pas de soufre. Il est utilisable comme produit intermédiaire pour la fabrication de matières colorantes.

B. — BREVETS ANGLAIS

Analysés par M. WAHL

Préparation de colorants substantifs azoïques de la paraphénylènediamine, par FARBWERKE MEISTER, LUCIUS et BRUNING. — (Br. anglais 14151. — 8 juillet 1899. — 28 avril 1900.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants violets à bleu-noir en transformant les dérivés monoazoïques du type paramidobenzène sulfonique-azo-métadiamine en azoïques et les combinant aux amines ou aux phénols.

Description. — Quand on traite par l'acide nitreux (1 molécule) la chrysoïdine para-amidobenzène-sulfonique-azo-métaphénylènediamine, c'est le groupe amidé du p-amidobenzène sulfonique qui est attaqué et non pas celui de la métaphénylènediamine, et on obtient des produits intermédiaires colorés en vert. Quand on combine ces dérivés avec des phénols ou des amines, on obtient des colorants renfermant le reste de la paraphénylènediamine dans la position centrale et qui teignent le coton sans mordant sur bain alcalin en nuances foncées.

Exemple. — 3,29 kil. de p-amidobenzèneorthosulfonique-azométaphénylènediamine (sel de soude) sont dissous avec 0,69 kil. de nitrite de soude dans environ 150 litres d'eau et la solution refroidie à 0° est versée dans 150 litres d'acide chlorhydrique étendu et froid contenant 0,80 kil. d'HCl. Après agitation le dérivé diazoïque est versé dans une solution de 1,13 kil. de métaphénylènediamine dans 50 litres d'eau ; l'acide libre du colorant se précipite de suite, on y ajoute une solution alcaline contenant 1,65 kil. de carbonate de soude dans 20 litres d'eau et on chauffe à 60° ; le colorant se dissout et on l'isole d'après les méthodes connues. Il teint le coton non mordancé en brun-violet qui, développé par des diazoïques, devient brun-foncé solide. Voici un tableau des principales nuances :

Colorant dérivé du diazo p-amidobenzènesulfoazométaphénylènediamine et	Teinture directe	Développé en diazo p-nitraniline
Métaphénylènediamine	Brun-violet	Brun
Phénol	Brun-rouge	Brun-rouge
Amidonaphtolsulfonique S (1, 8, 4) alcalin	Bleu-noir	Noir foncé
α-naphtylamine	Violet	Violet noir
1,8 amidonaphtol	Gris	Brun-noir
Dioxynaphtalinesulfo R (2, 3, 6) . .	Gris-bleu	Brun foncé
Amidonaphtolsulfo S (acide) . . .	Gris	Noir
Amidonaphtolsulfo G	Violet noir	Noir
Amidonaphtolsulfo R	»	Noir foncé
Résorcine	Violet-rouge	Brun foncé

Préparation de dérivés chlorés des Rosindulines, par F. KEHRMANN, à Genève. — (Br. anglais 14238. — 10 juillet 1899. — 28 avril 1900.)

Objet du brevet. — Condensation de dérivés alkylés de la chloroorthophénylènediamine de a constitution :

$-AzH^2$, $-Az-H$ (avec R), Cl

avec des dérivés de la β-naphtoquinone renfermant un groupe amidé ou un groupe amidé substitué de la forme :

O, = O, AzR^2

Description. — Kehrmann et Messinger [1] ont montré que l'oxynaphtoquinoneimide et l'oxynaphto-

---

(1) *Berichte*, XXIV, p. 584 et 2167.

quinoneanilide se condensent avec les orthodiamines de la série aromatique substituées dans un de leurs groupes amidés pour donner des colorants appartenant au groupe des rosindulines. En poussant plus avant ses recherches, l'auteur a trouvé que les dérivés chlorés des orthophénylènediamines réagissent de même pour donner des rosindulines chlorées de la forme générale ;

Ces nouveaux colorants se distinguent par leur teinte plus bleue et leur facile conversion en safranines sous l'influence des amines ; les rosindulines connues ne sont pas attaquées par les amines, même à haute température.

Les dérivés de la β-naphtoquinone que l'on peut employer sont les suivants : l'oxynaphtoquinone imide (4-amido-β-naphtoquinone), et ses produits de substitution dans le groupe amidé, les produits de l'action des amines sur la β-naphtoquinone sulfonique comme par exemple le composé :

obtenu en mélangeant 1 molécule du sel de potassium de la naphtoquinonesulfonique avec 1 molécule de sulfanilate de soude, de l'acétate de soude et de l'eau de façon à former une pâte. Il se sépare un précipité brun-chocolat qu'on lave.

Comme dérivés chlorés de l'orthophénylènediamine, on peut employer les composés suivants ;

qui ont été décrits par Lanbenheimer (1) et par O. Ernst (2)

Exemple. — Matière colorante dérivée de l'anilido-β-napthoquinone et de la chlorophényl-orthophénylènediamine :

On mélange les deux produits en proportions moléculaires avec suffisamment d'alcool pour former une pâte fluide et on chauffe à ébullition jusqu'à ce que tout se soit dissous.

On évapore l'alcool en partie et par addition d'acide chlorhydrique le chlorhydrate du nouveau colorant se précipite. Il teint la laine en violet-rouge.

Le colorant dérivé de la sulfanilide-β-napthoquinone et de la méthyl-chloro-orthophénylènediamine se prépare en mélangeant les deux produits en solution aqueuse. La constitution est probablement exprimée par :

Ce colorant teint la laine et la soie en nuances bordeaux.

(1) *Berichte*, IX, p. 771. — (2) *Berichte*, XXIII, p. 3424.

Production de nouvelles matières colorantes de la série de l'anthracène, par Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen-s/Rhin. — (Br. anglais 14479. — 13 juillet 1899. — 28 avril 1900.)

Objet du brevet. — Conversion des diamidoanthraquinones en acides sulfoniques et nitration subséquente par le mélange sulfonitrique.

Description. — On sait que les diamidoanthraquinones sont aisément converties en acides sulfoniques qui sont des colorants pour laine de peu de valeur. Au contraire, lorsque ces produits sont soumis à la nitration, ils teignent la laine chromée en nuances allant du bleu-violet au brun, très solides à la lumière.

Exemple. — On mélange environ 10 parties de diamidoanthraquinone 1,4′ ou 1,5 avec 10 parties d'acide borique et on ajoute ce mélange à 200 parties d'acide sulfurique monohydraté, puis 200 parties d'acide fumant à 40 °/₀ SO^3. On chauffe ensuite à 150° C et maintient à cette température jusqu'à ce qu'un essai soit complètement soluble dans l'eau, à ce moment on laisse refroidir et verse lentement dans 6 1/2 parties d'un mélange refroidi d'acide nitrique et d'acide sulfurique contenant 85 °/₀ AzO^3H, en ayant soin de ne pas dépasser + 10°. On laisse encore 12 heures à la température ordinaire, puis on verse dans l'eau glacée et précipite par KCl.

Le colorant aussi obtenu est une poudre foncée soluble dans l'eau en rouge violet.

Préparation de dérivés sulfurés purs des indophénols, par la Société pour l'Industrie Chimique, de Bâle. — (Br. anglais 5385. — 21 mars 1900. — 5 mai 1900.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants sulfurés purs en chauffant, sous pression les dérivés des oxydialphylamines avec du soufre et des sulfures alcalins en solution alcoolique.

Description. — Jusqu'ici on préparait les colorants sulfurés en chauffant, comme le fait Vidal, les dérivés des oxyphénylamines avec du soufre et du sulfure de sodium. On obtient ainsi un mélange de plusieurs substances. Quand on fait réagir, comme dans le présent brevet, les sulfures alcalins, et de préférence le tétrasulfure Na^2S^4, sur les oxyamines en solution alcoolique et sous pression, la matière colorante se sépare sous forme cristalline.

Exemple. — On chauffe 10 parties de p-oxynitroamidodiphénylamine (P. F. 195-197) ou de paraoxydinitroamidodiphénylamine (P. F. 187-188) ou le produit brun obtenu en chauffant en solution alcoolique et sous pression la p oxydinitrodiphénylamine avec des sulfures alcalins, avec 50 à 80 parties d'alcool et 18 parties de tétrasulfure de sodium pendant 3-4 heures dans un autoclave en fer à 135-145° en évitant autant que possible la présence d'eau. La réaction se fait régulièrement, contrairement à ce qui à lieu quand on opère la fusion de ces substances par la méthode de Vidal, et la pression monte graduellement à 8-10 atmosphères On laisse refroidir, la matière colorante s'est précipitée, cristallisée, on la sépare de l'alcool, lave à l'alcool, puis à l'eau ; pendant ces opérations la masse s'échauffe par suite d'une oxydation.

La matière colorante se présente sous forme de poudre cristalline bleu-foncé soluble dans les sulfures alcalins, et teignant le coton non mordancé en bleu-violet foncé, déjà avec 2 °/₀ ; par oxydation sur fibre la nuance devient plus pure.

Exemple 2. — Une solution de 10 parties de paraoxydinitrodiphénylamine dans 70 parties d'alcool est chauffée avec 18 parties de tétrasulfure de sodium pendant 5 heures à 150-170° dans un autoclave et le colorant qui se dépose est séparé. Il se dissout dans le sulfure de sodium en bleu-vert et teint le coton non mordancé en gris résistant aux acides et à l'oxydation.

Remarque. — Dans le brevet anglais 7023 de l'Aktiengesellschaft de Berlin (1) se trouvent décrits des colorants bleus directs obtenus en faisant bouillir les produits tels que le *Noir Immédiat* de Cassella avec de l'alcool.

Le noir immédiat étant obtenu par l'action du soufre et des sulfures alcalins sur la paraoxydinitrodiphénylamine ou ses dérivés (2), on aurait pu s'attendre à ce que, en opérant cette réaction au sein de l'alcool, on tombât sur le produit du brevet 7023 ; mais il semble que les deux produits soient totalement différents.

En effet, tandis que le colorant obtenu dans l'exemple 2 du brevet de la Société pour l'industrie chimique teint le coton en gris, celui du brevet 7023 teint le coton en bleu-indigo très pur.

Préparation de produits de condensation de composés méthyléniques avec des dérivés nitrosés aromatiques, par Franz Sachs, à Berlin. — (Br. anglais 11882. — 7 juin 1899. — 5 mai 1900.)

Objet du brevet. — Condensation de composés renfermant le groupe CH < avec des dérivés nitrosés des amines ou des phénols, en présence d'alcalis ou sans alcali.

La réaction est la suivante :

$$> CH^2 + AzO - R = > C = Az - R + H^2O.$$

(Pour plus de détails voir la communication de Paul Ehrlich et F. Sachs. *Berichte* 32, p. 2341.)

Préparations de dérivés polynitrés des oxydialphylamines et de matières colorantes, par Léopold Cassella et C°. — (Br. anglais 13905. — 6 juillet 1899. — 5 mai 1900.)

Objet du brevet. — Condensation d'acide picramique avec du dinitrochlorbenzène et fusion du produit obtenu avec du soufre et des sulfures alcalins.

Description. — La même maison a décrit dans le brevet anglais 25234 de 1897 (3) des colorants noirs

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, 1900, brevets, p. 168.
(2) Brevet anglais 25234. Voir *Moniteur Scientifique*, 1899, brevets, p. 32.
(3) Brevet du noir immédiat. Voir *Moniteur Scientifique*, 1899, brevets, p. 32.

très curieux obtenus en chauffant les dinitrooxydiphénylamines dissymétriques avec du soufre et des sulfures alcalins.

L'introduction de nouveaux groupes nitrés dans le noyau où se trouve le groupe hydroxyle a une grande influence sur la nuance qui tire vers le brun. Les composés nitrés peuvent se préparer, soit par condensation du dinitrochlorobenzène avec les nitroamidophénols, ou par nitration des produits de condensation du dinitrochlorobenzène avec les amidophénols.

Exemple. — 10 kilogrammes d'acide picramique et 10 kilogrammes de dinitrochlorobenzène, 14 kilogrammes d'acétate de soude et 30 litres d'alcool à 50 % sont chauffés dans un vase clos pendant 3-4 heures à 120-130°. La tétranitrooxydiphénylamine se sépare sous forme d'aiguilles brunes. 10 kilogrammes de cette base sont chauffés avec 60 kilogrammes de sulfure de sodium et 4,5 kil. de soufre et la température est graduellement élevée à 140°. Le produit brut ainsi obtenu peut être directement employé pour la teinture, il teint le coton en brun jaunâtre.

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes bleues pour coton, par Aktiengesellschaft fur anilin Fabrikation, à Berlin. — (Br. anglais 13978. — 6 juillet 1899. — 5 mai 1900.)

Objet du brevet. — Traitement par l'alcool bouillant du produit obtenu en chauffant avec du soufre et des sulfures des mélanges équimoléculaires de nitrooxydiphénylamihe et de p-amidophénol, de para ou métaphénylénediamine.

Description. — On sait qu'en faisant bouillir certains dérivés soufrés des nitrooxydiphénylamines avec de l'alcool, on obtient des colorants bleus pour coton (1).

Les produits que l'on obtient en fondant des mélanges équimoléculaires de nitrooxydiphénylamine et de p.-amidophénol donnent également des colorants bleus pour coton lorsqu'on les traite par l'alcool bouillant.

Exemple. — 1 partie en poids du produit venant de l'action du soufre et des sulfures sur un mélange de dinitrooxydiphénylamine et de p.-amidophénol (décrit dans le brevet 13251, de 1899) est chauffée avec 10 parties d'alcool pendant plusieurs jours dans un appareil à reflux. Le produit est filtré et séché, il donne sur coton un bleu très pur.

Préparation d'oximes des dérivés nitrés aromatiques, par Farbwerke Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst-s/Mein. — (Br. anglais 13979. — 6 juillet 1899. — 5 mai 1900).

Objet du brevet. — Préparation d'oximes en faisant réagir un dérivé nitré aromatique renfermant un groupe CH^3 ou CH^2 en ortho ou en para par rapport au groupe nitré sur un éther nitreux en présence d'alcoolate de sodium.

Description. — La réaction du paranitrotoluène sur un éther nitreux en présence d'alcoolate de soude se trouve décrite dans le brevet allemand 107095 de la même maison, analysé dans ce journal (2) Dans le brevet anglais, la réaction n'est pas limitée à cet exemple, mais elle est aussi appliquée à l'orthonitroéthylbenzène.

Exemple. — A une solution de 5 parties de sodium dans 100 parties en poids d'alcool absolu, on on ajoute, en refroidissant, un mélange de 30,2 p. d'orthonitroéthylbenzène et et 23,4 p. de nitrite d'amyle. Après 12 heures, le produit jaune est versé dans l'eau, l'excès de nitre est enlevé et l'oxime est précipitée en rendant acide ou en faisant passer un courant de CO^2. L'orthonitroacétophénoneoxime cristallise dans l'alcool étendu en feuillets fondant à 115°. La réaction s'exprime par :

$$\underset{AzO^2}{\underset{|}{C_6H_4}} - CH^2 - CH^3 + O = Az - OR + RONa = \underset{AzO^2}{\underset{|}{C_6H_4}} - \overset{Az - ONa}{\overset{\|}{C}} - CH^3 + 2ROH.$$

Préparation de nouveaux colorants de la série de l'anthracène, par Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludiwigshafen s/Rhin. — (Br. anglais 14117. — 8 juillet 1899. — 5 mai 1900).

Objet du brevet. — Transformation de colorants dérivés de l'anthracène en nouveaux produits en les chauffant avec des alcalis caustiques seuls ou en présence d'ammoniaque.

Description. — Les matières colorantes ainsi obtenues se distinguent par leur remarquable solidité au foulon, elles se préparent en partant des colorants connus sous les noms de bleu anthracène WG. bleu anthracène WG extra, bleu anthracène WGG, et des bleus brillants d'alizarine cyanine.

Exemple. — On mélange 100 parties de bleu d'anthracène WG en pâte à 10 % avec 20 parties de soude caustique solide et on triture le mélange avec 100 parties d'ammoniaque à 20 % AzH^3. On chauffe à l'autoclave à 150° pendant 7 heures, on laisse refroidir, puis on dilue avec de l'eau, précipite la matière colorante par un acide, filtre et lave. Le produit peut être employé directement pour la teinture, il teint la laine chromée en bleu verdâtre.

Perfectionnements dans la production de matières colorantes, par Sandoz et Cº, à Bâle, — (Br. ang'ais 3041. — 15 février. — 12 mai 1900.)

Objet du brevet. — Action des alphylsulfochlorures sur les gallocyanines.

Description. — L'invention consiste à traiter les colorants bleus dérivés des gallocyanines par des sulfochlorures aromatiques pour y remplacer l'atome d'hydrogène du groupe OH par un radical XSO^2 dans lequel X représente le radical du benzène, toluène ou xylène. Les matières colorantes ainsi

(1) Brevet 7023. Voir *Moniteur Scientifique* 1900, brevets, p. 168.
(2) Voir *Moniteur Scientifique*, 1900, brevets p. 145.

obtenues diffèrent de la gallocyanine en ce qu'elles possèdent la propriété caractéristique de teindre la laine sur bains acides en bleu pur soluble au foulon.

Exemple. — 10 parties de chlorhydrate de gallocyanine sont introduits dans une solution de 10 parties de carbonate de soude dissous dans 150 parties d'eau et on agite jusqu'à ce que la masse soit devenue homogène, on chauffe alors à 70° C. et on ajoute lentement 5,5 p. de sulfochlorure de benzène. Dès que tout le sulfochlorure a disparu, ce que l'on reconnait facilement par l'odeur, on filtre la solution bleue et précipite par le sel marin. Le colorant se précipite sous forme de cristaux verts solubles dans l'eau pure en bleu, et teint la laine en bleu pur, solide au foulon. En remplaçant dans cet exemple la gallocyanine par la Prune (condensation de nitrosodiméthylaniline avec l'éther méthylique de l'acide gallique), on obtient une matière colorante teignant la laine en bleu vert.

Préparation de nouveaux colorants de la série du diphénylméthane, par FARBENFABRIKEN BAYER, à Elberfeld. — (Br. anglais 14964. — 20 juillet 1899. — 12 mai 1900.)

Objet du brevet. — Sulfonation des matières colorantes basiques connues sous le nom de « Bleu Victoria » possédant la formule générale

$$OH - C \begin{cases} C^6H^4AzR^2 \\ C^6H^4AzR^2 \\ C_{10}H_6 - AzR'H \end{cases}$$

dans laquelle R' représente du phényle, tolyle, méthyle ou éthyle.

Description. — *Exemple* : 20 parties du colorant obtenu en condensant la tétraméthyldiamidobenzophénone avec la phénylnaphtylamine α (appelé bleu Victoria β) sont séchés, finement pulvérisés et introduites dans 125 kilogrammes d'acide sulfurique monohydraté, à la température ordinaire. Quand tout est dissous, on verse dans cette solution préalablement refroidie à — 4° environ 32-36 kilogrammes d'acide sulfurique fumant à 70 % de SO^3, on laisse en contact en maintenant à 0° jusqu'à ce qu'un échantillon soit complètement soluble dans l'eau et dans les alcalis. On verse ensuite sur de la glace, et neutralise par du carbonate de soude ; le colorant se précipite, on le filtre.

Dans le brevet, on cite des sulfonations du colorant obtenu par condensation de la tétraméthyldiamidobenzophénone avec la paratolyl α-naphtylamine, l'éthyl-α-naphtylamine. Tous ces colorants se présentent sous forme de poudres brunes solubles dans l'eau en bleu, et teignent la laine sur bain acide en nuances bleues très égales.

(Voir le brevet américain correspondant, *Moniteur Scientifique*, 1900, brevets, p. 200.)

Préparations de nouvelles matières colorantes noires, par A. F. POIRRIER à Paris. — (Br. anglais 18409, — 12 septembre 1899. — 12 mai 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir les produits de condensation du chlorure de soufre avec l'aniline, le phénol, etc., sur des composés plus complexes tels que les diamidooxyphénylamine, paraphénylène diamine, paramidophénol, etc.

Description. — Le procédé employé jusqu'ici pour la préparation des colorants sulfurés consiste à chauffer ces dérivés polyamido-hydroxylés avec du soufre et des sulfures de sodium. Cependant dans le brevet allemand 103646 (1) on a remplacé le soufre par le chlorure de soufre qui avait déjà été employé par Bernthsen pour préparer la thiodiphénylamine. On peut également arriver à former des matières colorantes en faisant réagir sur des composés hydroxylés ou amidohydroxylés les produits de condensation du soufre et de l'aniline ou du phénol, etc.

Exemple I. — A 100 parties de phénol on ajoute 200 parties de chlorure de soufre commercial. Quand l'évolution d'acide chlorhydrique a cessé, on chauffe à 150-160°, puis ajoute 50 parties de paraphénylènediamine et chauffe à 200° pendant 2 heures Le produit obtenu est insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis, on le soumet à une nouvelle fusion avec du sulfure de sodium en introduisant 100 parties du produit pulvérisé, par petites portions, dans 300 parties de sulfure de sodium fondu dans son eau de cristallisation, on chauffe à 200° jusqu'à siccité. La masse est pulvérisée, elle teint le coton non mordancé en bleu noir. On peut remplacer la p.-phénylènediamine par le p.-amidophénol, le colorant obtenu est plus violet que le précédent. Toutes ces substances teignent le coton sans mordant et leur solidité se trouve considérablement augmentée quand on les soumet à l'oxydation sur fibre soit par exposition à l'air soit par un passage au bichromate.

Manufacture de nouveaux dérivés de l'indoxyle, par FARBENFABRIKEN BAYER, à Elberfeld. — (Br. anglais 14468. — 13 juillet 1899. — 19 mai 1900.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de dérivés monoacétylés de l'indoxyle consistant à traiter le diacétylindoxyle ou ses dérivés avec des agents de saponification modérés tels que le bisulfite, le sulfite, le phosphate de sodium, etc.

Description. — Les auteurs ont décrit dans leur brevet anglais 6211 de 1898 (2) une méthode de préparation du diacétylindoxyle possédant, selon toute probabilité, la constitution :

$$C_6H_4 \begin{cases} Az - COCH^3 \; (II) \\ \quad \searrow CH \\ C - COCH^3 \; (I) \end{cases}$$

qui était inconnu jusqu'ici.

Ils ont trouvé depuis que les deux groupes acétyle ne se saponifient pas tous deux lorsqu'on traite ce composé par des agents peu énergiques. C'est le groupe I qui contient le groupe acétyle lié à l'oxygène qui se saponifie le plus facilement et il est possible, dans certaines conditions, d'obtenir exclusivement le dérivé monoacétylé :

$$C_6H_4 \begin{cases} Az - COCH^3 \\ \quad \searrow CH \\ C - OH \end{cases}$$

(1) Voir brevet américain 648597. — *Moniteur Scientifique* 1900, brevet, p. 202.
(2) Voir *Moniteur scientifique*, 1900, brevets p. 166.

Exemple. — On chauffe à 70° C un mélange formé de 10 parties de diacétylindoxyle, 15 parties de sulfite de soude et 200 parties d'eau, le dérivé diacétylé se dissout en même temps que le monoacétylé se précipite en aiguilles brillantes fondant à 135°.

On peut l'employer pour produire l'indigo sur fibre.

Perfectionnements dans la préparation de colorants, par Kalle et C°, à Biebrich-s/Rhin. — (Br. anglais 15074. — 21 juillet 1899. — 26 mai 1900.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants disazoïques primaires possédant le caractère de colorants pour mordants et qui consiste à partir des dérivés orthoamido-azoïques obtenus au moyen de l'acide diazo-picramique ou diazo-nitroamidophénol, et de l'acide amidonaphtolsulfonique K en solution acide, et les combiner avec une diazoïque convenable.

Description. — Les dérivés disazoïques primaires des acides amido-naphtoldisulfoniques connus jusqu'ici contiennent le groupe auxochrome uniquement dans le noyau de l'amidonaphtol, le diazoïque que l'on y combine dérivant d'un composé amidé simple.

Les auteurs ont trouvé que l'on obtient des colorants azoïques pour mordants très intenses en combinant ces amidonaphtolsulfoniques, un diazoïque contenant déjà un groupe auxochrome, comme par exemple les nitroamidophénols, les nitroamidophénolsulfoniques ou l'acide picramique. On ne pourrait pas employer les acides amidonaphtol sulfoniques S ou H car les matières colorantes que l'on obtiendrait seraient sans valeur industrielle.

Exemple. — On dissout 22,1 kil. de picramate de sodium dans 1 000 litres d'eau et on diazote avec 6,9 kil. de nitrite de soude et 30 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 20°B. On ajoute à cette liqueur diazoïque une solution de 34 kilogrammes du sel acide de sodium de l'acide K, et 5,5 de carbonate de soude Après 20 heures d'agitation la combinaison est terminée ; on y verse alors le chlorure de diazobenzène obtenu avec 9,3 kil. d'aniline, puis de l'acétate de soude en quantité correspondante à l'acidité libre.

La formation du colorant est achevée après quelques heures, on précipite par le sel et passe au filtre presse. C'est une poudre rouge bronzée soluble dans l'eau, et teignant la laine sur bain acide en noir verdâtre.

Remarque. — L'acide amidonaphtoldisulfonique K étant l'acide 1,8, 4,6 il est probable que le colorant en question possède la constitution suivante :

$$C^6H^5 - Az = Az - C^{10}H^3(OH)(AzH^2)(SO^3H)^2 - Az = Az - C^6H^2(AzH^2)(OH)(AzO^2)$$

Manufacture de nouvelles leucobases de la série du triphénylméthane, par Aktiengesellschaft fur Anilinfabrikation, à Berlin. — (Br. anglais 15433. — 27 juillet 1899. — 26 mai 1900.)

Objet du brevet. — Condensation des benzhydrols avec des dérivés orthosubstitués des amines, en milieu sulfurique concentré.

Description. — On sait que les tétralkyldiamidobenzhydrols se condensent avec l'orthotoluidine en présence d'acide sulfurique concentré pour donner des leucobases différentes de celles obtenues quand la condensation se fait en solution faiblement acide.

Les auteurs ont trouvé que l'on peut remplacer l'orthotoluidine par des amines de la série benzénique dans lesquelles la position ortho par rapport au groupe amidé est occupée par du chlore, du brome, ou par les groupes nitré, méthoxy, éthoxy, etc.

Exemple. — 13,5 kil. de tétraméthyldiamidobenzhydrol sont dissous dans 135 kilogrammes d'acide sulfurique monohydraté, on refroidit à 0° et ajoute 9 kilogrammes de sulfate d'ortho-anisidine. La masse est agitée jusqu'à ce que la condensation soit achevée, puis versée sur de la glace et neutralisée par du carbonate de soude. La leucobase ainsi obtenue peut être purifiée par cristallisation dans l'éther, elle forme alors des aiguilles fondant à 130° C.

On peut remplacer l'orthoanisidine par l'orthophénétidine, l'orthochloraniline, l'orthonitraniline, etc. Les leucobases sont ensuite oxydées avec du peroxyde de plomb à la manière habituelle.

Préparation d'alpha isatine anilide et d'isatine, par J. R. Geigy et C°, à Bâle. — (Br. anglais 15416. — 27 juillet 1899.)

Objet du brevet. — 1° Préparation d'isonitrosoéthényldiphénylamidine en faisant réagir le chloral ou son hydrate sur l'hydroxylamine et l'aniline ;

2° Transformation en α-isatine anilide en chauffant le produit obtenu avec de l'acide sulfurique concentré.

Description. — Le chloral réagit sur l'aniline en présence du chlorhydrate d'hydroxylamine pour donner l'isonitrosoéthényldiphénylamidine dont la constitution est représentée par :

$$\begin{array}{c} C^6H^5Az = C - AzH,\ C^6H^5 \\ | \\ H - C = AzOH \end{array}$$

Ce composé chauffé avec l'acide sulfurique à 100° C donne l'anilide de l'α-isatine :

$$C^6H^5 - AzH - \underset{\substack{| \\ HC = AzOH}}{C} = Az - C^6H^5 = C^6H^4 \begin{array}{c} \diagup Az \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{array} C - AzH.\ C^6H^5 + AzH^3$$

Cette α-isatine anilide est saponifiée par les acides étendus et donne l'isatine et de l'aniline.

Exemple. — On chauffe à 90-100° dans un récipient muni d'un agitateur et d'un réfrigérant un mélange de 14 kilogrammes de chlorhydrate d'hydroxylamine, de 60 litres d'eau et de 90 kilogrammes d'aniline, on y laisse tomber lentement 33 kilogrammes d'hydrate de chloral et quand la masse est devenue homogène, on la laisse refroidir, puis on y ajoute 500 litres d'eau glacée et 140 kilogrammes de soude caustique à 40° Bé. L'excès d'aniline est enlevé à l'éther et la solution alcaline est acidifiée et agitée avec de l'éther qui laisse déposer par évaporation l'isonitrosoéthényldiphénylamidine sous forme d'huile épaisse suffisamment pure pour la transformer en α-isatine. Pour l'avoir pure on pourrait la dissoudre dans l'acide acétique à 40 °/₀ qui, par l'addition de carbonate de soude laisserait le produit se déposer en cristaux jaunes fondant à 132°. Pour la transformer en α-isatine anilide, 1 kilogramme du produit brut est dissous dans 4 kilogrammes d'acide sulfurique et on chauffe à 100-105°, jusqu'à ce que la couleur de la fonte soit devenue rouge-jaunâtre. A ce moment on verse dans une solution glacée de carbonate de soude ; l'α-isatine anilide se précipite. En faisant bouillir ce composé avec un acide étendu il est décomposé et donne de l'isatine.

Préparation d'α-isatine anilide, d'indigo et de rouge d'indigo, par J. R. Geigy, à Bâle. — (Br. anglais 15497. — 28 juillet 1899. — 26 mai 1900.)

Objet du brevet. — 1° Procédé de préparation d'hydrocyancarbodiphénylimide consistant à faire agir les sels basiques de plomb sur la thiocarbanilide en présence d'un cyanure alcalin ;

2° Transformation de l'hydrocyancarbodiphénylimide en thioamide de constitution :

$$\begin{array}{c} C^6H^5.\ AzH.\ C = Az.\ C^6H^5 \\ | \\ AzH^2.\ C = S \end{array}$$

en la traitant par le sulfure jaune d'ammonium ;

3° Traitement de la thioamide par l'acide sulfurique pour donner l'α-isatine anilide et réduction de l'isatine anilide par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Description. — La facile transformation de l'isonitrosoéthénylcarbodiphénylamidine en dérivés de l'isatine a fait songer les auteurs à rechercher si d'autres composés du même genre n'étaient pas susceptibles de subir une réaction analogue. Dans la transformation en isatine, on pourrait supposer que le groupe isonitrosé se transforme d'abord, d'une façon transitoire, en groupe cyané par perte d'eau. Or la cyanhydrocarbodiphénylimide a été préparée par Laubenheimer [1] en combinant l'acide cyanhydrique à la carbodiphénylimide. Laubenheimer signale le fait que ce composé chauffé avec l'acide sulfurique concentré donne une solution rouge qui reste claire par addition d'eau et qui devient bleue avec les alcalis caustiques ; toutes ces réactions s'observent aussi avec l'isonitrosoéthényldiphénylam dine et ont fait penser que c'était le même produit de décomposition c'est-à dire l'α-isatine anilide qui se forme dans les deux cas ; et en effet l'expérience a montré qu'il s'en forme.

La deuxième manière dont le groupement isonitrosé :

$$\begin{array}{l} - C = AzOH \\ \ \ | \\ \ \ H \end{array}$$

pourrait se transformer serait simplement une transposition moléculaire pour donner :

$$\begin{array}{l} - C - AzH^2 \\ \ \ \| \\ \ \ O \end{array}$$

et la carboxyamide :

$$\begin{array}{c} C^6H^5 - Az \diagdown \qquad \diagup AzH \\ C - C \\ C^6H^5 - AzH \diagup \qquad \diagdown O \end{array}$$

s'obtient en traitant la cyanhydrocarbodyphénylimide par H^2O^2.

En employant à sa place les dérivés sulfurés on peut arriver à une transformation en α-isatine anilide avec des rendements presque théoriques.

La cyanhydrocarbodiphénylimide traitée par le sulfure jaune d'ammonium donne la thioamide :

$$\begin{array}{c} C^6H^5 - Az \diagdown \qquad \diagup AzH^2 \\ C - C \\ C^6H^5 - AzH \diagup \qquad \diagdown S \end{array}$$

laquelle, en présence d'acide sulfurique, subit une anhydrisation suivant l'équation :

$$C^6H^4 \begin{array}{l} \diagup AzH \diagdown \\ \qquad C = Az.\ C^6H^5 \\ \qquad | \\ \qquad C = S \\ \qquad | \\ \qquad AzH^2 \end{array} + H^2SO^4 = C^6H^4 \begin{array}{c} \diagup Az \diagdown \\ \diagdown C \diagup \\ \| \\ O \end{array} C - AzH.\ C^6H^5 + AzH^3 + SO^2 + H^2O + S.$$

---

(1) *Berichte*, XIII, p. 2155.

La cyanhydrocarbodiphénylimide a été préparée par Laubenheimer comme il a été dit plus haut, et par Weith (*Ber.* VII, p. 1306) en faisant réagir l'acide cyanhydrique anhydre sur la carbodiphénylimide en solution benzénique. Mais on peut la préparer plus facilement en chauffant la thiocarbanilide avec du carbonate basique de plomb et du cyanure de sodium.

Exemple. — On place dans un récipient muni d'un agitateur 7 parties de cyanure de potassium dissous dans 20 parties d'eau, on y ajoute 30 parties de carbonate basique de plomb (céruse), 21 parties de thiocarbanilide et 50 parties d'alcool et chauffe à 60°. Quand la réaction est terminée, on dilue avec de l'eau et filtre; la hydrocyancarbodiphénylimide est extraite du précipité par de l'alcool ou de l'éther.

On prend 20 parties de ce produit, on le mélange avec 50 parties d'une solution de sulfure jaune de sodium et chauffe à 25-45°. Dès qu'un essai filtré laisse un résidu qui est soluble dans l'acide chlorhydrique dilué la réaction est terminée; il faut 1 à 2 jours pour cela.

Pour transformer la thioamide en α isatine anilide on chauffe 80 parties d'acide sulfurique concentré à 90°C et on y ajoute lentement 20 parties de la thioamide, on évite que la température ne monte au-dessus de 95°. La thioamide se dissout, en dégageant SO^2. Quand tout est ajouté, on chauffe à 105° jusqu'à cessation du dégagement gazeux et ensuite verse dans une solution refroidie de carbonate de soude; l'α-isatine anilide se précipite. Pour la transformer en indigo on ajoute 20 parties de ce produit dans 60 parties d'alcool et 40 parties d'une solution de sulfure jaune d'ammonium; au bout d'un certain temps l'indigo se précipite cristallisé.

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes, par Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. anglais 16937. — 21 août 1899. — 2 juin 1900).

Objet du brevet. — Condensation de formaldéhyde avec des métadiamines et du β-naphtol en présence de chlorure ferrique.

Description. — *Exemple* : On broie ensemble 95 parties de diamidotolylalcool (obtenu par la formaldéhyde et la métatoluylènediamine), 130 parties de chlorure ferrique et on ajoute 150 parties de β-naphtol fondu en élevant la température à 140° C, puis graduellement jusqu'à 170°. Après 2 heures, on arrête, pulvérise la masse refroidie et extrait la matière colorante à l'eau bouillante, filtre et précipite par le sel.

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes vertes du triphénylméthane, par Chemische Fabriken Weiler-ter-Meer. — (Br. anglais 23593. — 27 novembre 1899. — 2 juin 1900.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants du triphénylméthane contenant un atome de chlore en ortho par rapport au carbone central, en condensant l'orthochlorobenzaldéhyde, ou le chlorure d'orthochlorobenzal, etc. avec des amines secondaires ou tertiaires, sulfonant les leucobases et finalement les oxydant en matières colorantes.

Description. — La condensation s'opère en milieu faiblement acide et l'oxydation se fait avec du peroxyde de plomb.

On peut aussi remplacer l'orthochlorobenzaldéhyde par la métanitro-orthochlorobenzaldéhyde. Les colorants obtenus en oxydant les leucobases sont des verts solides au savon et aux alcalis.

Préparation de colorants noirs, par J. R. Geigy et C°. — Br. anglais 6559. — 7 avril 1900. — 9 juin 1900.)

Objet du brevet. — Fusion du p-amidophénol ou du p-amidocrésol (CH^3 : OH : AzH^2 : 1, 2, 3) avec des dérivés acétylés ou oxyazoïques ou amidoazoïques et du soufre à 200-280° avec ou sans addition d'un diluant comme la glycérine, la naphtaline, etc.

Description. — *Exemple :* On chauffe 44 kilogrammes de p-amidophénol, 26 kilogrammes d'acétanilide et 40 kilogrammes de soufre dans une marmite en fer, vers 220-230° jusqu'à ce que le dégagement d'hydrogène sulfuré ait cessé, la masse est alors pulvérisée, on la purifie en la dissolvant dans la soude caustique et précipitant par un acide. Elle teint le coton en noir-olive qui devient noir foncé après oxydation.

On peut remplacer dans cet exemple l'acétanilide par d'autres dérivés acétylés et aussi par des oxy ou amidoazoïques.

Lorsqu'on élève la température de chauffe à 180-190° seulement, on peut obtenir un produit intermédiaire.

Voir à ce sujet une communication de C. Ris (1).

Procédé de transformation des Rhodols et de leurs éthers en colorants solides au savon, par Farbwerke, Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst-s/Mein. — (Br. anglais 15983. — 4 août 1899. — 16 juin 1900.)

Description. — Les rhodols du type :

$R^3Az =$ [noyau benzénique] $-O-$ [noyau benzénique] $- OH$, les deux noyaux reliés par C portant un noyau benzénique $- COOH$

n'ont pas de valeur comme colorants par suite de leur peu de solidité au savon, de même que les acides rhodolcarboxyliques obtenus par éthérification du groupe COOH et décrits dans le brevet allemand 96108 (2). (Badische Anilin).

(1) *Berichte*, 1900, p. 796.
(2) Voir *Moniteur scientifique*, 1898, brevets, p. 161. Ce brevet consiste à condenser l'acide dialcoylamido oxybenzoyl benzoïque avec des dérivés du m-amidophénol, dont la position para est occupée.

Les auteurs ont trouvé que ce manque de solidité était dû à la présence du groupement OH et que par éthérification on obtient des dérivés du type :

$R^3Az =$ ... $-$ (OR′) ... C ... $-$ COOR

qui sont solides aux alcalis en opposition aux éthers carboxyliques :

qui ne le sont pas.

$R^3. Az =$ ... $-$ OH ... C ... $-$ COOR

Le meilleur agent d'alkylation est l'acide méthyl ou éthylsulfurique, il donne de meilleurs résultats que les alkylhaloïdes.

Remarque. — Le sulfate neutre de méthyle tend de plus en plus à être employé comme agent de métylation en remplacement de l'iodure de méthyle. D'après une récente communication de F. Ullmann et P. Weimer (*Berichte* 33, p. 2476), il peut dans tous les cas remplacer l'iodure de méthyle et bien souvent les résultats obtenus sont meilleurs qu'avec ce dernier.

De plus il possède sur l'iodure de méthyle l'avantage énorme de pouvoir réagir en vase ouvert, vu son point d'ébullition élevé (188°) outre qu'on n'a pas besoin d'opérer en tube scellé ou en autoclave.

Procédé d'alkylation des dialkylrhodamines, par Farbwerke, Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst-s/Mein, — (Br. anglais 16068. — 5 août 1899. — 16 juin 1900.)

Objet du brevet. — Ethérification des dialkylrhodamines au moyen du sulfate neutre d'alkyle (éthyle, méthyle).

Description. — Le premier procédé d'alkylation des dialkylrhodamines a été décrit dans le brevet allemand 48731 et consistait à traiter ces rhodamines par le chlorure d'éthyle par exemple ; on obtenait dans ce cas la « Rhodamine 6G ».

On considérait à cette époque l'alkylation comme se faisant à l'azote. Dans les brevets suivants n°s 71490 et 73573 on a montré que l'alkylation se faisait également par le procédé d'éthérification ordinaire des acides carboxyliques, et qu'en réalité c'était le groupe carboxylé qui était éthérifié.

Les auteurs ont trouvé que les éthers sulfuriques neutres (sulfate de méthyle, d'éthyle, etc.), réagissent sur les bases des rhodamines en éthérifiant également le groupe COOH et non les groupes amidés comme on aurait pu croire.

La réaction se fait avec les bases et non avec les sels des rhodamines contrairement à ce qui a lieu dans le procédé des brevets 71490 et 73573 où l'on fait réagir l'alcool et l'acide sulfurique sur les sels seulement et non sur les bases. La réaction se passe suivant l'équation :

O ... $C^2H^5AzH -$ ... $-$ AzH. C^2H^5 ... C — O ... CO $+$ CH^3O, CH^3O $> SO^2 =$ O ... $C^2H^5AzH -$ ... $=$ AzH. C^2H^5 / OSO^2OCH^5 ... C ... $-$ $COOCH^3$

Exemple. — On laisse en contact, pendant 48 heures, un mélange composé de 40 parties en poids de diéthylrhodamine base, 5 parties de carbonate de soude solide et 20 parties de sulfate de méthyle. La masse devient solide, elle est pulvérisée et traitée par l'acide chlorhydrique étendu, on filtre et en ajoutant du sel ; le chlorhydrate se précipite.

Préparation de colorants dérivés de l'anthraquinone, par Farbenfabriken F. Bayer, à Elberfeld. — (Br. anglais 16574. — 15 août 1899. — 16 juin 1900.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation des acides diamidoanthrarufine et diamido chrysazine disulfoniques en réduisant les nitrés correspondants par du sesquioxyde de soufre.

(Voir brevet français 266999 analysé dans le *Moniteur*, 1900, brevets, p. 194).

Perfectionnements dans la production de matières colorantes, par Kalle et C°, à Biebrich-s/Rhin. — (Br. anglais 14639. — 15 juillet 1899. — 23 juin 1900.)

Objet du brevet. — Manufacture de colorants disazoïques secondaires en combinant les acides p-amido diphénylamine sulfoniques ou carboxyliques avec l'$\alpha_1\beta_3$ ou $\alpha_1\beta_4$-napthylaminesulfonique, rediazotant et combinant aux naphtols ou naphtylamines.

Exemple. — On diazote à la manière ordinaire 23 kilogrammes de p-amidodiphénylamine carboxylique obtenue par condensation de l'acide chloronitrobenzoïque (Cl COOH. AzO^2 1, 2, 4) et l'aniline, et à la solution diazoïque on ajoute 24,5 kil. de sel de sodium de l'acide $\alpha_1\beta_4$-naphtylaminesulfonique et 8 kilogrammes de carbonate de soude.

Après 12 heures, on ajoute 12 kilogrammes de soude caustique à 40°Bé et 7 kilogrammes de nitrite de soude, puis on acidifie par 45 kilogrammes d'acide chlorhydrique. La formation du produit intermédiaire est terminée rapidement, on la verse dans une dissolution de 14,5 kil. de β-naphtol, 4 kilogrammes de soude caustique et 30 kilogrammes de carbonate de soude sec, on attend quelque temps, puis on précipite par NaCl. Le colorant teint la laine en un beau noir.

Perfectionnements dans la manufacture de matières colorantes, par Read Holliday and Sons (limited), Turner et Harry Dean, à Huddersfield. — (Br. anglais 16135. — 8 août 1899. — 23 juin 1900.)

Objet du brevet. — Fusion avec du soufre et des sulfures alcalins de dérivés aromatiques contenant des groupes CH^3, des groupes nitrés ou amidés, et aussi des groupes sulfoniques.

Description. — Ces colorants teignent le coton non mordancé en brun.

Procédé pour rendre stables les bases nitrosées, par Farbwerke, Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst-s/Mein. — (Br. anglais 16153. — 8 août 1899. — 16 juin 1900.)

Objet du brevet. — Addition de sels à réaction alcaline, tels que le carbonate de soude, à ces bases mélangées avec de l'eau pour former une pâte.

Description. — Les bases nitrosées que l'on emploie maintenant en impression sont d'un transport et d'une conservation difficiles à cause de leur décomposition spontanée; les auteurs avaient essayé de les livrer à l'état solide sous forme de poudre, mais il arrivait quelquefois que ces produits, après s'être conservés pendant des mois, subissaient spontanément une décomposition tellement violente que la masse prenait feu.

L'on peut conserver les bases nitrosées sous forme absolument stable si l'on a soin d'ajouter un sel alcalin à la base nitrosée sous forme de pâte avec de l'eau.

Exemple. — La base pressée et lavée, préparée en partant de 310,8 kil. de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline, est mélangée avec de l'eau de façon à amener son poids à être 487,5 kil. on y ajoute 12,5 kil. de carbonate de soude sec et on agite jusqu'à ce que la pâte soit uniforme.

Préparation de nouveaux acides sulfoniques et de matières colorantes qui en dérivent, par Levinstein, Pollack et Levinstein (limited), à Manchester. — (Br. anglais 13178. — 26 juin 1899. — 23 juin 1900.)

Objet du brevet. — Préparation d'un nouvel acide α_1-amido-α_2-nitro-α_3-sulfonique par nitration de l'α_1-naphtylamine-α_3-sulfonique, réduction de ce nouvel acide et préparation de colorants azoïques qui en dérivent.

Description. — Quand on nitre en milieu sulfurique, vers 0 à 10°, l'acide α_1-naphtylamine-α_3-sulfonique, on obtient un nitré auquel les auteurs attribuent la constitution :

AzH^2

SO^3H AzO^2

et qui a la propriété de teindre la laine en jaune verdâtre sur bain acide.

Il peut être diazoté et combiné aux amines et aux phénols pour donner des colorants azoïques allant du jaune au noir.

Exemple. — 22,3 kil. d'α_1-naphtylamine-α_3-sulfonique sont dissous dans 150 kilogrammes d'acide sulfurique et on y laisse tomber lentement un mélange sulfonitrique contenant 6,3 kil. d'acide nitrique en ayant soin de maintenir la température entre 0 et 10°. Après quelques heures, le mélange est versé dans 500 litres d'eau et le nouvel acide se précipite, il est peu soluble dans l'eau.

Préparation d'un nouveau diamidonaphtol, par Léopold Cassella et C°, à Francfort. — (Br. anglais 16149. — 8 août 1899. — 23 juin 1900.)

Objet du brevet. — Préparation du diamidonaphtol 1, 7, 2 en réduisant les dérivés diazoïques obtenus en partant de l'amidonaphtol 2,7 ou bien en réduisant le produit que l'on obtient en traitant le 2,7 diazonaphtol par les alcalis.

Description. — En combinant l'amidonaphtol 2,7 avec les diazoïques en solution alcaline, le groupement diazoïque entre dans le noyau en ortho par rapport à l'hydroxyle et par réduction ces colorants fournissent le diamidonaphtol qui a pour constitution :

AzH^2

OH — — AzH^2

On obtient le même diamidophénol lorsqu'on réduit le produit de l'action de la soude caustique sur le diazonaphtol et qui possède sans doute la constitution :

Az Az

OH —

Les sels et spécialement le chlorhydrate de ce diamidophénol donnent sur laine des nuances brunes de grande intensité, surtout après passage en bichromate.

Exemple. — On dissout 15,9 kil. d'amidonaphtol 2,7 dans l'acide chlorhydrique et on précipite la base par l'addition de soude. On ajoute à cette base le chlorure de diazobenzène obtenu avec 9,3 kil. d'aniline et la matière colorante qui se forme est filtrée et mélangée à de l'eau pour former une pâte. On introduit 20 kilogrammes de tournure de fer et on fait bouillir en ajoutant lentement de l'acide chlorhydrique. Quand la réduction est terminée, on filtre, et, de la solution filtrée, on précipite l'amidonaphtol sous forme de sulfate par du sulfate de soude.

Exemple 2. — 26,8 kil. de cet acide nitroamidosulfonique sont diazotés à la manière ordinaire avec 7 kilogrammes de nitrite de soude et de l'acide chlorhydrique, le diazoïque ainsi obtenu est combiné en solution alcaline avec 32 kilogrammes d'acide chromotropique ($\alpha_1\alpha_4$-dioxynaphtaline $\beta_2\beta_3$-sulfonique) et le mélange agité pendant quelques heures. On chauffe ensuite vers 80° et précipite par le sel ; le colorant teint la laine sur bain acide en rouge bleuâtre.

Nouveau procédé de préparation de dérivés du naphtol, par Farbenfabriken Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. anglais 16807. — 18 août 1899. — 23 juin 1900.)

Objet du brevet. — Transformation des dérivés de l'α-naphtylamine en dérivés correspondants de l'α-naphtol en les traitant par l'acide sulfureux ou ses sels et soumettant le produit intermédiaire qui se forme à l'action des alcalis.

Description. — Exemple : On fait passer un courant d'acide sulfureux, pendant 30 heures, dans une solution chauffée à 95-100° de 10 parties du sel de sodium de l'α_1-naphtylamine-α_2-sulfonique dans 35 parties d'eau. Au bout de ce temps, on acidifie par l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide au Congo, il se précipite un peu d'acide naphtylaminesulfonique inaltéré qu'on filtre, la solution est rendue alcaline par de la soude caustique et chauffée à ébullition jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniac. Après avoir acidifié pour chasser les sulfites, la solution est prête pour être employée à la préparation de matières colorantes.

Cette réaction peut s'appliquer à d'autres acides sulfoniques de l'α-naphtylamine et aussi à des acides diamidés.

Préparation de colorants pour coton, par Farbwerke Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst-s/Mein. — (Br. anglais 16295. — 10 août 1899. — 30 juin 1900.)

Objet du brevet. — Séparation d'un produit intermédiaire de la préparation de la naphtazarine sous forme de son sel de zinc et transformation en matière colorante en le chauffant avec des polysulfures alcalins.

Description. — Exemple : On ajoute 200 parties du mélange obtenu en préparant la naphtazarine à 600 parties d'eau glacée, on filtre et ajoute 50 litres d'une solution de chlorure de zinc à 40° Bé. Le produit intermédiaire se précipite sous forme de combinaison zincique, on lave avec de l'eau salée et sèche. C'est une poudre violet foncé soluble dans l'eau et dans l'alcool, on peut la faire cristalliser dans l'eau, mais le produit se dissocie et les cristaux qui se déposent ne contiennent plus de zinc.

Pour transformer le composé zincique en matière colorante, on le chauffe avec du soufre et des sulfures alcalins, on obtient un produit qui teint le coton en gris bleu, qui, par oxydation ultérieure, devient bleu-noir très solide.

Préparation de colorants de la série des acridines et de produits intermédiaires, par Farbenfabriken Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. anglais 16718. — 17 août 1898. — 30 juin 1900.)

Objet du brevet. — 1° Préparation de nouveaux dérivés du diphényl et du triphénylméthane consistant à condenser les dérivés acétylés des métaamidoalkyldiamidobenzhydrols avec des amines aromatiques pour obtenir des produits de condensation contenant un groupe amidé en ortho par rapport au carbone central.

2° Transformation de ces produits en matières colorantes de la série des acridines en les chauffant avec des acides ou des substances capables de leur enlever de l'ammoniac.

Exemple. — 32,7 kil. d'acétylamidotétraméthyldiamidobenzhydrol sont dissous dans 200 kilogrammes d'acide acétique à 10 % et à cette solution sont ajoutés 11 kilogrammes de paratoluidine. Après avoir chauffé à 50-60° pendant quelque temps, la condensation est achevée, on verse dans la masse 100 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 36,5 % et on chauffe à l'autoclave à 135-140° pendant 5 heures. Le liquide jaune fortement coloré contient généralement la matière colorante complètement formée sans qu'il soit nécessaire d'y ajouter du perchlorure de fer, on neutralise partiellement par du carbonate de soude, finalement on précipite par le sel et le chlorure de zinc.

Le colorant teint le cuir et le coton tanné en jaune brun. Avec la métatoluylènediamine, on obtient un jaune vif.

Il n'est pas nécessaire de prendre les dérivés acétylés des amidohydrols, les dérivés amidés des amidodiphénylméthane, peuvent également être employés.

Exemple. — 27 kilogrammes d'amidotétraméthyldiamidodiphénylméthane de la constitution :

$Az(CH^3)^2$ — C_6H_4 — CH^2 — C_6H_3 — $Az(CH^3)^2$

et 20 kilogrammes de chlorhydrate de métatoluylènediamine sont chauffés dans un vase émaillé à 160°C. Après peu de temps la formation du colorant jaune commence ; après 8 heures la fonte est acidulée par de l'acide chlorhydrique dilué et le colorant est précipité par du sel et du chlorure de zinc.

Préparation de dérivés de l'acridinium, par Aktiengesellschaft fur Anilin fabrikation, à Berlin. — (Br. anglais 17427. — 28 août 1899. — 30 juin 1900.)

Objet du brevet. — Traitement des amidoacridines ou des dérivés acétylés correspondants par le sulfate neutre de méthyle.

Description. — Les dérivés de l'acridinium ont été préparés jusqu'ici par l'action des iodures alcooliques sur les dérivés de l'acridine [1] en vase clos et à haute température. En faisant agir à la place des iodures alcooliques le sulfate neutre de méthyle, la réaction se fait pour ainsi dire instantanément et en vase clos.

(1) Graebe et Caro — *Liebig's Annalen*, 158, p. 265. — Bernthsen, — *Annalen*, 224, p. 20.

Les réactions s'effectuent en dissolvant les acridines dans la benzine, la nitrobenzine ou un autre solvant indifférent.

Avec l'acétyltolunaphtacridine la réaction est la suivante :

CH, — CH^3, — AzH. $COCH^3$, Az $+ SO^2 \begin{matrix} OCH^3 \\ OCH^3 \end{matrix} =$ CH, — CH^3, — AzH. $COCH^3$, Az, CH^3, O, SO^2, CH^3O

Il se précipite le méthosulfate de l'acridinium sous forme de cristaux jaunes.

Pour plus de détails, voir la communication de F. Ullmann et E. Naef (1).

Préparation d'acides sulfoniques de la leuco-gallocyanine et de la gallocyanine, par la Société L. Durand et Cie, à Bâle. — (Br. anglais 9776. — 28 mai 1900. — 7 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Traitement des leuco-gallocyanines, préparées d'après le brevet 21415 de 1898, par des agents de sulfonation.

Description. — On sait que les gallocyanines que l'on obtient en condensant la nitrosodiméthylaniline avec l'acide gallique, les éthers galliques ou l'acide gallamique ne peuvent pas être sulfonés par les moyens ordinaires. Le seul procédé qui permette de préparer ces composés est celui du brevet 10333 de 1894. Les auteurs ont trouvé que les leucodérivés préparés d'après le brevet 21415 de 1898 peuvent être facilement sulfonés au moyen d'acide fumant ou de sulfochlorure quand on opère à froid.

Exemple : 10 kilogrammes de leucoréine 2R (produit de condensation de la nitrosoéthylaniline avec l'acide gallamique) sont ajoutés à 60 kilogrammes d'acide sulfurique à 100 $^0/_0$ à la température ordinaire. Le mélange est laissé en contact jusqu'à ce qu'un échantillon étendu d'eau donne un précipité, ce qui a lieu au bout de 4 à 6 jours. On verse la masse dans 1 000 litres d'eau glacée et filtre le précipité qui s'est formé.

Préparation de matières colorantes dérivées de l'anthraquinone, par Farbenfabriken Bayer et Co, à Elberfeld. — (Br. anglais 17206. — 24 août 1899. — 7 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Préparation d'acide paradiamido anthrarufine et λ''-paradiamidochrysazine monosulfoniques en traitant les acides disulfoniques correspondants avec des réducteurs alcalins.

Description. — Les acides disulfoniques en question, qui se préparent d'après le brevet 12011 de 1897 (2) par réduction des dinitrés correspondants, sont transformés en acides monosulfoniques lorsqu'on les traite par des réducteurs alcalins. Mais il n'est pas nécessaire d'isoler les dérivés diamidés, on peut traiter directement les dérivés dinitrés.

Exemple. — On chauffe au bain marie un mélange de 10 parties d'acide diamidoanthrarufinedisulfonique, 100 parties d'eau et 30 parties de sulfure de sodium (Na^2S) jusqu'à ce que tout l'acide disulfonique ait disparu et on précipite l'acide monosulfonique par le sel.

En employant des réducteurs différents, on obtient des leucodérivés de ces acides monosulfoniques, et cette réaction s'accomplit en plusieurs phases, c'est-à-dire qu'il se forme plusieurs espèces de leucodérivés.

10 parties de poudre de zinc sont introduites dans une solution de 10 parties d'acide diamidoanthrarufine disulfonique, 1 000 parties d'eau chaude et 50 parties d'acide acétique glacial et la masse agitée jusqu'à ce que le liquide ait pris une teinte jaune rouge ; le zinc est alors enlevé par filtration et le *leucodérivé* 1 est précipité de la solution par du sel marin.

C'est un produit soluble dans l'eau en rouge ainsi que dans les alcalis caustiques ; la solution alcaline s'oxyde facilement à l'air en devenant bleue.

En réduisant avec du protochlorure d'étain, on obtient un leucodérivé différent appelé *leucodérivé* 2.

Préparation de colorants noirs contenant du soufre, par Farbwerke Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst. — (Br. anglais 18105. — 7 septembre 1899. — 7 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Fusion avec du soufre et des sulfures alcalins de la para oxy-méta-méthyl-paraamidodiphénylamine orthosulfonique et de la para-oxy-méta méthyl paranitrodiphénylamine orthosulfonique.

Description. — Les auteurs ont montré dans leur brevet 24538 de 1898 (3) qu'en chauffant le produit de condensation du paraamidophénol et de l'acide nitrochlorobenzène sulfonique avec du soufre et des sulfures alcalins, on pouvait obtenir, suivant les conditions de température, des colorants bleus ou noirs.

Si, dans cette réaction, on remplace le p-amidophénol par le p-amidocrésol, on obtient également des colorants violet-bleu à basse température et noirs à température plus haute.

---

(1) *Berichte*, 33, p. 2470.
(2) Voir *Moniteur Scientifique* 1898, brevets p. 168.
(3) Voir *Moniteur Scientifique*, 1900, brevets, p. 103.

La condensation de l'acide nitrochlorobenzène sulfonique avec le p-amidocrésol se fait en présence d'acétate de soude et la fusion avec le soufre ne présente rien de particulier. Le colorant est un noir coton très intense.

Préparation de colorants noirs directs, par AKTIENGESELLSCHAFT FUR ANILIN FABRIKATION, à Berlin. — (Br. anglais 19617. — 29 septembre 1899. — 7 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Fusion avec du soufre et des sulfures alcalins d'un mélange en proportions équimoléculaires de dinitro-oxy-diphénylamine et de dinitrophénol

Description. — La dinitrooxydiphhénylamine dont il est question est celle dont la constitution est exprimée par :

$$AzO^2 - C_6H_3(AzO^2) - AzH - C_6H_4 - OH$$

et le dinitrophénol est le dinitré (AzO^2 : AzO^2 : OH) 1 : 3 : 4.

Exemple. — On introduit un mélange de 20 kilogrammes de dinitrooxydiphénylamine et de 13,2 kil. de dinitrophénol dans un mélange de 170 kilogrammes de sulfure de sodium, 60 kilogrammes de soufre et 15 kilogrammes d'eau porté à 100°. La formation de la matière colorante commence de suite, la température est élevée jusqu'à 145°, puis finalement à 160-170° jusqu'à ce que la masse soit sèche. La matière colorante teint le coton en noir verdâtre foncé.

Préparation de colorants noirs directs, par AKTIENGESELLSCHAFT FUR ANILIN FABRIKATION, à Berlin. — (Br. anglais 19618. — 29 septembre 1899. — 7 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Fusion avec le soufre et les sulfures alcalins d'un mélange en proportions équimoléculaires de dinitrooxydiphénylamine et d'acide picramique ou d'acide picrique.

Procédé pour convertir les dialkylrhodamines en leurs éthers, par FARBWERKE MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hœchst. — (Br. anglais 16067. — 5 août 1899. — 14 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Préparation des éthers des dialkylrhodamines en traitant les bases des rhodamines par les éthers alkylés des acides alphylsulfoniques.

Description. — Quand on fait réagir les éthers alkylés des acides alphylsulfoniques, comme par exemple l'éther méthylique de l'acide toluènesulfonique obtenu facilement en partant du chlorure de l'acide p-toluènesulfonique, sur les bases des dialkylrhodamines, il se forme un composé insoluble qui est le paratoluènesulfonate de l'éther de la dialkylrhodamine. En traitant ce produit par les alcalis l'anisoline correspondante s'obtient facilement

Exemple. — 40 parties de la base de la diéthylrhodamine et 20 parties de l'éther méthylique de l'acide p-toluènesulfonique sont chauffées à 100° pendant 2 heures. La masse qui est devenue solide est dissoute dans l'alcool et la solution alcoolique est chauffée pendant quelques temps avec de l'acétate de soude et filtrée en recevant le liquide filtré dans une solution de sel. Le précipité qui se forme est recueilli et dissous dans l'eau chaude contenant de l'acétate de soude et le colorant est précipité de cette solution par l'acide chlorhydrique étendu.

Remarque. — Ce procédé constitue un emploi pour le paratoluène sulfochlorure :

$$CH^3 - C_6H_4 - SO^2Cl$$

qui est un produit secondaire de la fabrication de la saccharine. L'éther méthylique dont il est question dans le brevet s'obtient en traitant le sulfochlorure par l'alcool méthylique.

Préparation de colorants dérivés de l'acridinium, par AKTIENGESELLSCHAFT FUR ANILINFABRIKATION, à Berlin. — (Br. anglais 17426. — 28 août 1899. — 14 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Alkylation des acétylamidoacridines au moyen des alkylhalogènes.

Description. — Les acridines employées jusqu'ici sont peu solides aux alcalis à cause de la faible basicité du noyau de l'acridine. Le carbonate de soude et l'ammoniaque décomposent ces colorants et en précipitent la base.

On peut les transformer en colorants solides en traitant leurs dérivés acétylés par les bromures ou iodures alcooliques et saponifiant ensuite le groupe acétyle. Les réactions successives peuvent se représenter par :

[Formules développées : acridine portant CH³ et CH³CO. AzH, groupe CH et Az ; + C^2H^5Br = acridinium portant CH³ et CH³CO. AzH, groupe H–C, Az lié à Br et C^2H^5 →]

$$\text{(formule : noyau acridinium avec H–C, } CH^3\text{–, } AzH^2\text{–, Az(Br)}(C^2H^5))$$

Graebe et Caro [1] ainsi que Bernthsen [2] ont déjà signalé que les alkylhalogènes agissent sur les acridines, mais les produits qu'ils ont obtenus ne peuvent pas être employés. Les produits obtenus d'après le brevet 18589 de 1894, en faisant réagir les alkylhalogènes sur les colorants de l'acridine, ne sont pas des dérivés de l'acridinium ; l'alkylation se fait dans les groupes amidés comme le montre leur peu de stabilité envers le carbonate de soude.

Exemple. — L'acétylamidotolunaphtacridine du brevet 16474 de 1898 est mise en suspension dans le chloroforme ou la benzine et chauffée sous pression avec un peu plus que la quantité théorique de bromure d'éthyle à 140-150° pendant 3 à 4 heures. Les cristaux formés sont alors dissous dans l'eau, les traces d'acridine non transformée sont précipitées par du carbonate de soude, et de la dissolution filtrée l'acridinium est précipité au moyen de nitre ou de sel marin.

Pour saponifier le dérivé acétylé ainsi obtenu, on le chauffe en solution alcoolique avec de l'acide bromhydrique étendu.

Préparation de colorants azoïques, par Farbenfabriken Bayer et C°, à Elberfeld. — (Br. anglais 18872. — 19 septembre 1899. — 21 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Combinaison de tétrazoïques des paradiamines avec 1 molécule d'un acide α-naphtolsulfonique et d'une molécule de β_1-β_4-amidonaphtol.

Exemple. — La solution du tétrazoïque obtenue avec 24,4 kil. de dianisidine est neutralisée par du carbonate de soude ou de l'acétate de soude, et est mélangée avec le sel de l'α_1-naphtol-β_2-β_3-disulfonique dissous dans l'eau. On continue à agiter pendant plusieurs heures jusqu'à ce que le produit intermédiaire soit formé, puis on verse une solution de 16,5 kil. de β_1-β_2-amidonaphtol dissous dans la soude caustique. Après 12 heures, on chauffe à 80° C et précipite le colorant par du sel ; il teint le coton non mordancé en bleu-rougeâtre.

Quand on remplace l'acide α_1-naphtol-β_2-β_3-disulfonique par les dérivés de celui-ci, comme par exemple l'acide périchloronaphtolsulfonique on obtient des résultats similaires.

Préparation de matières colorantes directes, par Farbwerke Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst. — (Br. anglais 18954. — 20 septemére 1899. — 21 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Préparation de matières colorantes directes en chauffant la naphtazarine avec du sulfure de sodium et du chlorure de zinc.

Description. — On a vu que l'on peut obtenir une matière colorante pour coton en traitant le produit intermédiaire de la préparation de la naphtazarine par du soufre ou des sulfures alcalins [3].

On peut obtenir un colorant similaire en employant la naphtazarine elle-même, seulement il faut ajouter du chlorure de zinc.

Exemple. — On chauffe lentement jusqu'à siccité un mélange de 30 parties de napthazarine, 150 parties de sulfure de sodium, 30 parties de soufre, 15 parties de chlorure de zinc (solution à 40° Bé et 150 parties d'eau. Quand la masse est sèche, on chauffe à 160-180° jusqu'à ce que l'intensité de la coloration n'augmente plus.

La matière colorante teint le coton en violet-rouge. Si on ajoute au mélange des sels ammoniacaux, la nuance du colorant obtenu est plus violette, mais dans l'un et l'autre cas la nuance devient noire par un traitement aux sels métalliques.

Préparation de nouveaux colorants azoïques noirs substantifs, par Badische Anilin und Soda Fabrik. — Br. anglais 18977. — 20 septembre 1899. — 21 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Combinaison des acides amidonaphtolmonosulfoniques 1, 8, 4 ou 7, 8, 5 à un tétrazoïque contenant un groupement basique, puis à un autre tétrazoïque contenant un groupe hydroxyle.

Description. — Tous les colorants azoïques obtenus ainsi ne sont pas des noirs, il faut pour obtenir des noirs d'une grande importance que le résidu tétrazoïque contenant un groupe basique se combine à l'amidonaphtol dans le noyau qui renferme le groupe amidé, et que le résidu tétrazoïque qui contient le ou les groupes hydroxyles se combine au noyau qui renferme le groupe hydroxyle de l'amidonaphtol.

La constitution de ces colorants s'exprime par :

$$B - Az = Az - Y - Az = Az - C_{10}H_3(OH)(AzH^2)(SO^3H) - Az = Az - X - Az = Az - A$$

(OH, AzH^2 ; SO^3H en (4 ou 5))

(1) Garebe et Caro. — *Annalen*, 158, p. 265. — (2) Bernthsen. — *Annalen*, 224, p. 20.
(3) Voir plus haut, brevet 16295.

formule dans laquelle Az = Az — X — Az = Az — A représente un reste tétrazoïque renfermant un groupe basique, et Az = Az — Y — Az = Az — B le reste renfermant un groupe OH.

Exemple. — On diazote 228 parties de p-phénylènediamine-azométaphénylènediamine et on verse dans 7 600 parties d'eau dans laquelle on a mis en suspension 240 parties d'acide 1,8 amidonaphtol-4-sulfonique, on ajoute ensuite de l'acétate de soude, et, après 6 à 8 heures, la combinaison est achevée.

On rend alcalin par du carbonate de soude et on ajoute une solution obtenue en diazotant 280 parties de paraphénylènediamine azosalicylique.

La matière colorante possède la constitution suivante :

OH AzH^2

C^6H^4 — Az = Az — [naphtalène] — Az = Az — C^6H^4

SO^3H (4 ou 5)

Az || Az — $C^6H^3(AzH^2)^2$

Az = Az — C^6H^3 <COOH, OH

Elle teint le coton en noir-foncé, alors que l'isomère dans lequel l'ordre des groupes diazoïques est interverti donne des nuances vert-foncé.

Préparation de nouveaux colorants dérivés des oxazines, par L. Durand et Huguenin, à Bâle. — (Br. anglais 11491. — 25 juin 1900. — 28 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Action des sulfites ou bisulfites alcalins sur les acides sulfoniques des anilidogallocyanines obtenues en condensant les nitrosoalkylamines avec la gallanilide et sulfonant ensuite.

Description. — Les auteurs remplacent les gallocyanines, qu'ils employaient dans leur brevet 6055 de 1898 [1], par les acides sulfoniques des gallocyanines.

Exemple. — 50 kil. du dérivé sulfonique de la gallocyanine obtenue en condensant la nitrosodiméthylaniline avec la gallanilide sont mis dans un autoclave émaillé avec 400 litres d'eau et 40 kil. de sulfite neutre de sodium et chauffés à 100°.

La matière colorante s'applique bien en impression.

Perfectionnements dans la préparation d'indigo et de produits de substitution, par Chemische Fabrik von Heyden, à Radebeul, près Dresde. — (Br. anglais 16641. — 16 août 1899. — 28 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Condensation de l'acétone et des alcalis avec des combinaisons de l'orthonitrobenzaldéhyde et des amines ; ce procédé a l'avantage de permettre l'emploi de l'orthonitrobenzaldéhyde impure pour la fabrication de l'indigo, et constitue aussi une économie sur l'ancien procédé parcequ'il faut moins d'acétone.

(Voir brevet français 291767, *Moniteur Scientifique*, 1900, p. 193.

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes contenant du soufre, par A. G. Green, A. Meyenberg et la Clayton Aniline C° Limited, à Manchester. — (Br. anglais 18658. — 15 septembre 1899. — 28 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Oxydation des orthodiamines, des orthoamidophénols, des orthodioxybenzènes ou de leurs dérivés, en présence d'hyposulfites, avec ou sans addition d'un deuxième composant appartenant au même type ou à un type différent du composant primaire.

Description. — Les orthodiamines, orthoamidophénols, etc., oxydés en présence d'acide hyposulfureux, donne naissance à une nouvelle classe d'acides thiosulfoniques qui sont facilement transformés en matières colorantes pour coton. Si l'oxydation se fait en présence d'un autre phénol, ou d'une amine, etc., ou de la même orthodiamine, on obtient également des colorants directs précieux.

La nuance des produits obtenus varie avec la quantité d'hyposulfite qui entre en réaction. Les composés qui ont donné les meilleurs résultats sont l'orthophénylènediamine, l'orthotoluylènediamine, la triamidobenzine obtenue en réduisant les colorants azoïques de la métaphénylènediamine.

Exemple. — On mélange une solution de 108 p.d'orthophénylènediamine dans 113 parties d'acide chlorhydrique (à 35 % HCl) dans 1 000 parties d'eau, avec 187 parties d'hyposulfite de soude dans 300 parties d'eau, et on oxyde avec une solution de bichromate contenant 180 parties de bichromate de sodium, 87 parties d'acide sulfurique concentré et 1 500 parties d'eau. On maintient la température entre 10-20° C, en ajoutant de la glace et on acidifie ensuite par 146 parties d'acide sulfurique dilué dans 1 000 parties d'eau. Après environ 2 heures on rajoute une solution de 51 parties de bichromate dans 25 parties d'acide sulfurique dilué avec 500 parties d'eau ; finalement on rajoute 380 parties d'acide sulfurique et on fait bouillir jusqu'à ce que le colorant se précipite.

C'est une poudre brune soluble dans le sulfure de sodium et qui teint le coton non mordancé en brun très solide.

Préparation de nouveaux colorants dérivés de l'anthraquinone, par Farbenfabriken Bayer et C°, à Elberfeld. — (Br. anglais 19531. — 28 septembre 1899. — 28 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Préparation de dérivés halogénés de l'α-amidoanthraquinone en traitant celle-ci par les halogènes, et condensation de ces dérivés avec des amines aromatiques.

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, 1898, brevets, p. 169.

Description. — *Exemple I.* — 10 parties d'α-amidoanthraquinone sont traitées par le brome, et, quand le produit ainsi obtenu a pris une teinte uniforme, il est lavé à l'eau, au carbonate de soude; et séché. Le dérivé ainsi préparé est une poudre rouge grenat qui, recristallisée dans l'acide acétique se présente sous forme d'aiguilles rouges.

Exemple II. — On fait bouillir un mélange de 10 parties du dérivé bromé de l'α-amidoanthraquinone avec 100 parties de paratoluidine jusqu'à ce qu'un essai se dissolve en bleu dans le chloroforme. On laisse alors refroidir vers 80° C. et verse dans l'acide chlorhydrique dilué, le produit de condensation se précipite, il est filtré et lavé, recristallisé dans l'acide acétique, il forme des feuillets violet foncé. Ce colorant est facilement transformé en son acide sulfonique. 10 parties du produit pulvérisé sont ajoutées à un mélange d'acide sulfurique monohydraté et de 20 parties d'acide sulfurique fumant (à 20 $^0/_0$ SO^3) et le tout est chauffé à 50-60° jusqu'à ce qu'un essai versé dans l'eau donne un précipité qui, lavé, est soluble dans l'eau chaude. La masse est versée dans l'eau et le colorant qui est peu soluble se précipite; il teint la laine chromée en bleu brillant.

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes, par FARBWERKE MUHLHEIM (LEONHARDT et C°). — (Br. anglais 19534. — 28 septembre 1899. — 28 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter, par l'aniline, la paratoluidine, les diazoïques obtenus en combinant l'acide diazosulfanilique, l'acide diazonaphtionique, etc., à l'acide 1,8-amidonaphtalinesulfonique.

Description. — Les auteurs ont montré dans le brevet 24830 de 1898 [1], que certains colorants azoïques dérivés de l'acide 1,8-diazonaphtolsulfonique et de l'acide 1,8-naphtylaminesulfonique sont convertis en nouveaux colorants dont la nuance est plus bleue lorsqu'on les traite par les amines aromatiques.

Cette réaction s'applique aussi à d'autres dérivés diazoïques de la naphtylamine sulfonique.

Exemple. — 1 kilogramme du colorant obtenu en combinant l'acide paradiazobenzène sulfonique avec l'acide 1,8-naphtylaminesulfonique en solution faiblement acide est dissous dans 10 litres d'eau, on y ajoute 2 parties de paratoluidine et 1/2 p. d'acide chlorhydrique à 30 $^0/_0$; on laisse digérer à la température de 60° C., jusqu'à ce que l'intensité de la coloration n'augmente plus, ce qui a lieu au bout de 2 heures. On étend avec de l'eau et acidifie par l'acide chlorhydrique, l'acide libre du colorant se précipite, on le filtre, dissout dans le carbonate de soude et précipite par le sel. La matière colorante teint la laine en rouge.

Préparation d'acide dinitro et diamidoanthraflavique, par FARBWERKE MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hœchst. — Br. anglais 20413. — 11 octobre 1899. — 28 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Nitration de l'acide anthraflavique par la quantité théorique d'acide nitrique.

Description. — D'après Schradinger (*Ber.* 8, p. 1847) lorsqu'on fait réagir l'acide nitrique sur l'acide anthraflavique on obtient un dérivé tétranitré. Si, au lieu d'employer un excès d'acide nitrique, on prend la quantité théorique correspondant à un dinitré, on obtient un acide dinitroanthraflavique.

Exemple. — On dissout 24 kilogrammes d'acide anthraflavique dans 10 fois la quantité d'acide sulfurique fumant à 20 $^0/_0$ SO^3) et on y ajoute en agitant 20,2 kil. de salpêtre, on laisse en contact pendant quelques temps et chauffe à 50°; puis, en versant dans l'eau, l'acide dinitroanthraflavique se précipite.

Cet acide peut être réduit par le sulfite de soude, et l'acide diamido anthraflavique ainsi obtenu teint la laine sur bain acide en nuances brun rouge solides après traitement aux sels de chrome.

Préparation de colorants bleus pour coton, par FARBWERKE, MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hœchst (Br. anglais 21496. — 27 octobre 1899. — 28 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Fusion avec du soufre et des sulfures alcalins des produits de condensation de l'acide amidosalicylique avec l'acide nitrochlorobenzènesulfonique 1, 4, 5, ou l'acide nitrochlorobenzoïque 1, 4, 5.

Description. — Les deux produits que l'on emploie sont :

$$OH-\underset{\displaystyle COOH}{\langle\quad\rangle}-AzH-\underset{\displaystyle SO^3H}{\langle\quad\rangle}-AzH^2 \quad \text{et} \quad OH-\underset{\displaystyle COOH}{\langle\quad\rangle}-AzH-\underset{\displaystyle COOH}{\langle\quad\rangle}-AzH^2$$

La préparation n'offre rien de particulier; les deux colorants teignent le colon en bleu.

Préparation de colorants directs contenant du soufre, par BADISCHE ANILIN UND SODA FARRIK, à Ludwigshafen. — (Br. anglais 20232. — 9 octobre 1899. — 4 août 1900).

Objet du brevet. — 1° Préparation de produits intermédiaires nécessaire à la fabrication des coolrants, en condensant le dinitrodichlorobenzène avec du p.-amidophénol.

2° Fusion de ces produits avec du soufre et des sulfures alcalins.

Description. — Le dinitrodichlorobenzène, a été préparé par Körner [2] qui, peut se condenser avec 2 molécules de p.-amidophénol ou ses dérivés sulfonés ou carboxylés.

Exemple. — On chauffe à ébullition 23,7 kil. de dinitrodichlorobenzène, 30 kilogrammes de chlorhydrate de p.-amidophénol, 60 parties d'acétate de soude et 500 parties d'alcool pendant environ 4 heures Après refroidissement on sature de sel marin et la dinitrodiparahydroxydiphénylmétaphénylènediamine se précipite. On peut remplacer dans cet exemple le p.-amidophénol par son acide sulfonique

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, 1900, brevets, p 101.
(2) *Jahresberichte*, 1875, p. 323.

ou son acide carboxilique (acide p.-amidosalicylique). Les colorants ainsi obtenus sont des noirs pour coton.

Préparation de matières colorantes polyazoïques, par Levinstein et Mensching, à Manchester.— (Br. anglais 22202. — 7 novembre 1899. — 4 août 1900).

— *Objet du brevet.* — Combinaison de la diazoacétylparaphénylènediamine avec l'acide amidonaphtolsulfonique γ, rediazotation du produit intermédiaire ainsi formé, combinaison avec les acides naphtylaminesulfoniques, puis saponification du groupe acétyle. Le colorant amidoazoïque est ensuite de nouveau diazoté et combiné à une métadiamine.

Description. — *Exemple.* — On diazote 15 kilogrammes d'acétylparaphénylènediamine avec 6,9 kil. de nitrite et le diazoïque obtenu est combiné aux 24 kilogrammes d'acide amidonaphtolsulfonique γ en solution alcaline. Le produit intermédiaire est précipité par du sel, filtré et lavé, puis on le diazote avec 6,9 kil. de nitrite et on laisse en contact pendant 24 heures. Le diazoïque est ensuite combiné à l'acide α-naphtylamine β-sulfonique. Le composé qui contient encore le groupe acétyle est saponifié, rediazoté par 4,9 kil. de nitrite et combiné à 10,8 kil. de métaphénylènediamine. Le colorant est soluble dans l'eau chaude et teint le coton en noir foncé.

Préparation de matières colorantes azoïques, par Levinstein et C. Mensching, à Manchester. — (Br. anglais 24980. — 16 décembre 1899. — 4 août 1900.)

Objet du brevet. — Combinaison de la diazoacélylparaamidobenzèneazoamido-α-naphtylamine à un acide naphto sulfonique et élimination du groupe acétyle.

Description. — *Exemple.* — 30,4 kil. d'acétyl p.-amidobenzèneazoamido-α-naphtylamine sont suspendus dans 300 litres d'eau contenant 70 kilogrammes d'acide chlorhydrique d'environ 18° Bé. on refroidit à 5° diazote, avec 7,5 kil. de nitrite de soude et combine ensuite à une solution de 35 kilogrammes de sel R dans 44 kilogrammes de soude. La matière colorante se forme immédiatement, on chauffe à 80° C., précipite par le sel et filtre. Le groupe acétyle est ensuite saponifié d'après la méthode ordinaire et on obtient un colorant aisément soluble dans l'eau chaude et teignant la laine sur bain acide en noir.

Préparation de matières colorantes au moyen du produit intermédiaire de la préparation de la naphtazarine, par Farbwerke Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst. — (Br. anglais 20485. — 12 octobre 1899. — 11 août 1900.)

Objet du brevet. — Condensation du produit intermédiaire avec les amines aromatiques et sulfonation des anilides ainsi obtenues.

Description. — *Exemple.* — On chauffe au bain-marie un mélange de 10 parties du produit intermédiaire de la naphtazarine, décrit dans le brevet anglais 15709 de 1898, 30 parties d'aniline et 10 parties de chlorhydrate d'aniline. Au bout de 2 heures on verse le produit de condensation dans l'acide chlorhydrique étendu et le précipité qui se forme est lavé. Il est insoluble dans les alcalis et les acides étendus ; pour le rendre susceptible d'un emploi, on le sulfone au moyen d'acide sulfurique à 100 %. Le produit sulfoné teint la laine sur bains acides en bleu, les nuances sur laine chromée sont plus grises et plus solides au lavage.

Préparation de matières colorantes brunes par Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. anglais 20848. — 18 octobre. — 11 août 1900).

Objet du brevet. — Fusion avec le soufre et les sulfures alcalins du produit de condensation du dinitrochlorobenzène avec l'acide nitroamidophénolsulfonique.

Description. — Lorqu'on nitre l'acide p-amidophénol orthosulfonique, on obtient un acide nitroamidé dont la constitution est exprimée par :

OH (en haut), AzO^2 (à gauche), SO^3H (à droite), AzH^2 (en bas), sur un noyau benzénique.

Ce dérivé se condense avec le dinitrochlorobenzène pour fournir la trinitrohydroxydiphénylaminesulfonique, laquelle fondue avec le soufre et les sulfures alcalins donne des bruns pour coton.

Les exemples ne présentent rien de particulier, la condensation avec le dinitrochlorobenzène se fait en présence de carbonate ou d'acétate de soude.

Préparation de nouvelles matières colorantes, par Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Brev. anglais 20942. — 19 octobre 1899. — 11 août 1900.)

Objet du brevet. — Fusion avec le soufre et les sulfures alcalins du produit de condensation du dinitrochlorobenzène avec l'acide orthoamidophénolsulfonique.

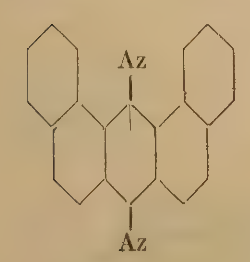
Description. — Les colorants ainsi préparés sont des noirs verdâtres très solides et dont la solidité est encore augmentée par un passage en bichromate ou en sel de cuivre.

Préparation de dérivés de l'azonium, par Fritz Ullmann et Fritz Kehrmann, à Genève. — (Br. anglais 23420. — 23 novembre 1899. — 11 août 1900.)

Objet du brevet. — Préparation de dérivés de l'azonium en faisant réagir le sulfate de méthyle sur les azines ou les amidoazines acétylées ou non.

Description. — Les azines sont facilement transformées en dérivés de l'azonium en faisant agir sur elles le sulfate neutre de méthyle en milieu neutre tel que la benzine, la nitrobenzine, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone. Le sulfate de méthyle possède sur les alkylhalogènes les avantages que l'on a déjà vus, notamment que la réaction peut se faire en vase ouvert, attendu que le sulfate de méthyle bout à 188°.

Exemple. — 1 kilogramme de dinaphtazine :



est dissous dans la nitrobenzine, et à cette solution précédemment chauffée à 150° on ajoute 1/2 kilogramme de sulfate neutre de méthyle.

Le mélange s'échauffe et il se sépare des cristaux jaune orange qui sont la nouvelle matière colorante et possèdent la constitution :

Az
Az
CH^3 OSO^2OCH^3

La nouvelle matière colorante teint la soie et le coton mordancé au tannin en jaune orange.

Pour préparer le colorant correspondant en partant du rouge de toluylène on est obligé d'acétyler le groupe amidé ; pour cela on chauffe la base du rouge de toluylène avec de l'anhydride acétique Pour purifier le produit on le dissout dans l'eau et précipite par le carbonate de soude, 1 kilogramme du produit acétylé est dissous dans la nitrobenzine et on y ajoute 430 grammes de sulfate de méthyle. Quand la réaction est terminée, la nitrobenzine est enlevée par la vapeur d'eau et le résidu, qui est la solution aqueuse du dérivé de l'azonium, est saturé de sel et le colorant se précipite. Son chlorhydrate possède la constitution :

Az
CH^3 —
$(CH^3CO)AzH$ — — $Az(CH^3)^2$
Az
CH^3 Cl

Il est soluble dans l'eau en violet et le carbonate de soude ne le précipite pas ; il teint la soie et le coton mordancé au tannin en nuance bordeaux.

Production de nouvelles matières colorantes de la série de la naphtaline, par Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. anglais 20997. — 20 octobre 1899. — 18 août 1900.)

Objet du brevet. — Préparation de nouveaux colorants en faisant réagir les amines aromatiques sur le produit intermédiaire de la fabrication de la naphtazarine.

Description. — Dans les brevets anglais 15708 et 15709 de 1898, les auteurs ont décrit un produit d'oxydation et de réduction de la naphtazarine, et dans les brevets allemands 108551 et 108552 de 1899 ils indiquent la transformation de ces produits en un composé cristallisé pur.

Le produit de réduction est transformé en ce dérivé cristallisé en oxydant sa solution alcaline par un courant d'air et en traitant son sel de sodium par l'acide acétique glacial.

Le produit d'oxydation est converti en ce dérivé cristallisé par une simple ébullition avec l'acide acétique glacial. Ce produit pur est alors condensé avec les amines aromatiques et donne des colorants teignant la laine en vert à vert-bleu.

Remarque. — Les produits ainsi obtenus semblent identiques à ceux obtenus d'après le brevet 20485 des Farbwerke, Meister Lucius et Brüning, analysé plus haut.

Préparation de matières colorantes teignant sur mordants, par Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 21030. — 20 octobre 1899. — 18 août 1900.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants en chauffant les solutions des chlorhydrates des nitrosoalkylmétaamidophénols, soit seuls, soit en présence d'agents réducteurs.

Description. — Les colorants ainsi obtenus appartiennent probablement à la classe des oxazines et ils se forment en chauffant une solution d'un chlorhydrate de nitrosoalkylmétaamidophénol ; mais la réaction est plus rapide si l'on ajoute un réducteur.

Exemple. — On chauffe au bain-marie un mélange composé de 12 parties de chlorhydrate de nitrosodiéthylmétaamidophénol avec 60 parties d'eau et 5 parties de chlorure d'étain cristallisé.

La masse prend une teinte verte, on traite par l'acide chlorhydrique étendu et filtre le précipité qui est ensuite dissous dans le carbonate de soude.

Cette solution filtrée et saturée de sel laisse déposer la matière colorante.

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes, par Schœllkopf, Hartford et Hanna C°, à Buffalo. U. S. A. — (Br. anglais 13207. — 21 juillet 1900. — 25 août 1900.)

Objet du brevet. — Préparation d'un acide méta-amidotoluyloxaminesulfonique en chauffant l'acide métatoluylènesulfonique avec l'acide oxalique.

Ce nouvel acide est diazoté et combiné avec le sel R.

Description. — La réaction de l'acide oxalique ne porte que sur un seul groupe amidé, la métatoluylènediaminesulfonique qu'on emploie est celle qui a pour constitution :

CH^3
AzH^2 — — AzH^2
SO^3H

La réaction avec l'acide oxalique s'exprime par :

$$C^6H^2\begin{cases}CH^3\\SO^3H\\AzH^2\\AzH^2\end{cases} + \begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix} = C^6H^2\begin{cases}CH^3\\SO^3H\\AzH - CO - COOH\\AzH^2\end{cases} + H^2O$$

Ce dérivé donne avec l'acide nitreux un diazoïque qui se combine au sel R pour former un colorant teignant la laine en orangé.

Préparation de nouveaux colorants azoïques pour laine, par Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen-s/Rhin. — (Br. anglais 21029. — 20 octobre 1899. — 25 août 1900.)

Objet du brevet. — Combinaison du nitroamidophénolsulfonique avec l'acide monosulfonique d'un amidonaphtolsulfonique.

Description. — Dans le brevet allemand 93443 on a revendiqué la préparation des colorants monoazoïques dérivés du nitroamidophénolsulfonique (AzO^2 : OH : AzH^2 : SO^3H = 1 : 2 : 3 : 5) et des acides sulfoniques de l'amidonaphtol 1,8. Cependant ces colorants n'ont pas trouvé d'emploi et le brevet a été abandonné.

Les auteurs ont trouvé que le nitroamidophénolsulfonique peut donner des colorants de grande valeur quand on combine son diazoïque avec des acides sulfoniques du 1,5 ou 2,5 ou 2,8 amidonaphtol. Les nouvelles matières colorantes ainsi obtenues teignent la laine non mordancée en nuances allant du rouge au bleu qui, par un traitement au chrome, virent au bleu ou au noir entièrement solides au foulon.

Exemple. — On dissout environ 234 parties d'orthonitro-orthoamidophénolparasulfonique dans environ 5000 parties d'eau et diazote avec 69 parties de nitrite et 150 parties d'acide chlorhydrique à 35 %.

On prépare d'autre part, une solution de 240 parties de 1-amido 5-naphtol 6-sulfonique dans 5000 parties d'eau qu'on rend alcaline par un excès de soude et on y fait couler la solution du diazoïque; au bout de peu de temps le colorant se précipite sous forme de cristaux verdâtres.

On peut aussi remplacer dans cet exemple l'orthonitroorthoamidophénolparasulfonique par l'isomère le paranitroorthoamidophénolorthosulfonique.

Préparation d'acides sulfiniques aromatiques, par la Société chimique de Bale. — (Br. anglais 12871. — 17 juillet 1900. — 18 août 1900.)

Objet du brevet. — Traitement des sels des diazoïques des amines primaires par l'acide sulfureux en solution alcoolique en présence de petites quantités d'oxyde de cuivre ou de sels ou de poudre de cuivre.

Description. — On sait qu'on obtient facilement les acides sulfiniques aromatiques en diazotant les amines correspondantes en solution sulfurique, puis décomposant le diazoïque par la poudre de cuivre ou l'oxyde cuivreux en présence d'acide sulfureux. Il faut pour cette préparation employer au moins 1 atome de Cu pour 1 molécule de diazoïque.

La méthode proposée ici consiste à produire la décomposition en présence d'alcool et de bisulfite de soude ; il suffit alors de traces de cuivre.

Exemple. — 9,3 parties d'aniline sont dissoutes dans 40 parties HCl à 20 % et on diazote avec une solution de 7 parties de nitrite de soude dans 10 parties d'eau. On ajoute au diazoïque 30 parties d'une dissolution de bisulfite à 40 %, puis 40 parties d'alcool contenant 35 % de SO^2 et finalement une solution aqueuse de 2,5 parties de sulfate de cuivre correspondant à 5 % de la quantité théorique. On élève lentement la température à 15° C, et quand le dégagement d'azote a cessé on neutralise par la soude, distille l'alcool et précipite l'acide sulfinique en ajoutant HCl à la liqueur précédemment filtrée.

Préparation de sulfazides, par la Société chimique de Bale. — (Br. anglais 12872. — 17 juillet 1900. — 18 août 1900.)

Objet du brevet. — Préparation de sulfazides en traitant les sels des diazoïques par le bisulfite de soude et l'acide sulfureux aqueux.

Description. — La première sulfazide a été obtenue en traitant une solution acide de chlorure de diazobenzène par une solution aqueuse d'acide sulfureux (1). Le rendement est très mauvais.

Plus tard Limpricht (2) modifia la méthode et obtint des rendements plus élevés en diazotant au moyen d'acide nitreux gazeux l'aniline dissoute dans l'alcool contenant de l'acide sulfureux.

Le rendement est encore augmenté lorsqu'à la place d'acide nitreux-gazeux on diazote l'aniline à la manière ordinaire et qu'on ajoute du bisulfite de soude à la solution diazoïque.

Exemple. — Phénylbenzènesulfazide $C^6H^5 - SO^2 - AzH - AzH - C^6H^5$.

On dissout 9,3 parties d'aniline dans 30 parties d'alcool et 22 parties d'HCl à 36,5 %, on diazote à 0° avec 7 parties de nitrite dissous dans l'eau. Quand la diazotation est terminée, on ajoute 30 parties de solution de bisulfite à 40 % et 40 parties d'une dissolution alcoolique d'acide sulfureux à 30 %, en ayant soin de ne pas dépasser 5°. Après quelques heures on laisse la température s'élever à 15° C ; le produit se précipite et après 12 heures on le filtre.

Procédé de préparation d'un acide amidonaphtolsulfonique, par Farbenfabriken Bayer, à Elberfeld. — (Br. anglais 21138. — 23 octobre 1899. — 18 août 1900.)

Objet du brevet. — Production d'acide α_1-α_4 amidonaphtol β_2-β_3-disulfonique par le traitement de l'acide dinitré correspondant avec de l'acide sulfureux ou ses sels.

(1) W. Konigs. — *Berichte*, X, 1531. — (2) Limpricht. — *Berichte*, XX, 1239.

Exemple. — On prépare un mélange de 200 parties d'acide α_1-α_4-dinitronaphtaline, β_2-β_3-disulfonate de sodium, 400 parties d'eau et 1 100 parties d'une solution de bisulfite à 40 %. Le tout est chauffé dans un autoclave doublé de plomb à 100-150° C, en agitant constamment jusqu'à ce que la quantité d'acide amidé n'augmente plus.

On verse alors dans 1 000 parties d'eau, on rend alcalin et filtre ; la solution filtrée, chauffée à 90°, est acidulée par un acide minéral ; l'acide α_1-α_4-β_2-β_3-amidonaphtoldisulfonique se précipite sous forme de son sel de soude.

On peut également opérer à la pression ordinaire, et aussi remplacer le bisulfite par du sulfite neutre.

Préparation d'une matière colorante du groupe de l'indigo, par Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen-s/Rhin. — (Br. anglais 21556. — 28 octobre 1899. — 1er septembre 1900).

Objet du brevet. — Préparation d'un indigo chloré en partant d'une parachloroorthonitrobenzaldéhyde obtenue en oxydant le p chloroorthonitrololuène avec le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique.

Description. — On connaissait jusqu'ici des dérivés chlorés de l'indigo et qui lui ressemblaient non seulement au point de vue des propriétés chimiques, mais aussi au point de vue de la nuance.

L'indigo chloré obtenu dans le présent brevet a la propriété de teindre en nuances rouge-violet, et son dérivé sulfuré teint la laine en bleu sur bain acide.

Exemple. — Préparation de la p-chloro-orthonitrobenzaldéhyde.

On mélange 100 parties de p-chloroorthonitrotoluène avec environ 100 parties de peroxyde de manganèse (à 80 % MnO^2) et 2 000 parties d'acide sulfurique à 63 % H^2SO^4, et on chauffe dans un récipient doublé de plomb pendant 4 à 5 heures à 115-130°. Quand l'oxydation est terminée on laisse reposer le liquide jusqu'à ce qu'il soit clair, on décante alors le liquide et on sépare l'huile qu'on lave à l'eau, puis au carbonate de soude. Pour en séparer l'aldéhyde, on traite cette huile au bisulfite de soude et on obtient la combinaison bisulfitique cristallisée.

Pour transformer cette p chloro-orthonitrobenzaldéhyde en indigo, on la condense avec de l'acétone en solution alcaline comme d'habitude.

Remarque. — Comparer ce brevet au brevet n° 295815 de la même maison (1). Dans ce brevet se trouve décrite la préparation de l'aldéhyde p-chloroorthonitrée au moyen du chlorure de benzyleparachloré que l'on nitre.

Production de matières colorantes du groupe de l'anthraquinone, par Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen-s/Rhin. — (Br. anglais 21571. — 28 octobre 1899. — 1er septembre 1900.)

Objet du brevet. — Préparation de matières colorantes en traitant les chloro ou bromodialphylidoanthraquinones par l'acide sulfurique concentré et l'acide borique.

Description. — Les dérivés halogénés des amidoanthraquinones sont obtenus en traitant les amidés en solution dans l'acide acétique par le brome ou le chlore, en soumettant ces dérivés halogénés à l'action de l'acide sulfurique et de l'acide borique, ils sont transformés en colorants.

Exemple. — On mélange 100 parties de bromodianilido anthraquinone, 100 parties d'acide borique exempt d'eau et 2 000 parties d'acide sulfurique (à 95 % H^2SO^4) et on agite pendant 24 heures sans chauffer. La masse devient violette et pour achever la réaction on chauffe encore pendant 12 heures à 70-100°. Pour sulfoner le produit ainsi obtenu on ajoute 2 000 parties d'acide sulfurique fumant à 40 % d'anhydride et on chauffe à 130° jusqu'à ce qu'un essai soit complètement soluble dans l'eau. On verse alors dans l'eau et précipite par le sel.

Préparation de produits intermédiaires de la fabrication de matières colorantes, par Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 21572. — 28 octobre 1899. — 1er septembre 1900.)

Objet du brevet. — Préparation de dérivés halogénés des acides diamido anthraquinonesulfonique, en traitant ces derniers par du chlore ou du brome.

Description. — En traitant les acides sulfoniques des diamidoanthraquinones par les halogènes, le groupe sulfonique est éliminé et l'élément halogène se substitue probablement à lui. La réaction se fait en solution aqueuse et le dérivé halogène insoluble se précipite.

Exemple. — Préparation de bromo 1,4′ diamidoanthraquinone.

On dissout environ 10 parties de 1,4′ diamidoanthraquinone disulfonique dans 100 parties d'eau et on y ajoute 30 parties de brome à la température ordinaire. On agite le mélange pendant 24 heures et au bout de ce temps le dérivé bromé s'est précipité sous forme d'une poudre rouge.

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes, par Lepetit Dollfus et Gansser, à Milan. — (Br. anglais 18900. — Sous la convention internationale. — 19 septembre 1899. — 19 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants bruns à brun-noir, en chauffant des corps gras avec du soufre et des sulfures ou carbonates alcalins à une température allant jusque 330° C.

Description. — Depuis la découverte du cachou de Laval, par Croissant et Bretonnière, dont la préparation consiste à traiter la sciure de bois, la tourbe, etc., par le soufre et les sulfures alcalins, on

(1) *Moniteur Scientifique*, 1901, brevets, p. 3.

n'a employé presque exclusivement pour la préparation des colorants au soufre que des dérivés aromatiques.

Il faut toutefois en excepter un brevet de la Cie Vidal, qui revendique la préparation de colorants en fondant la nitrocellulose avec du soufre et des sulfures alcalins.

Les auteurs obtiennent des colorants bruns en fondant les huiles, les graisses, ou des substances en dérivant, avec du soufre et des sulfures alcalins. Il vaut quelquefois mieux remplacer les sulfures par des carbonates. Les colorants ainsi obtenus diffèrent du cachou de Laval.

Voir le brevet français correspondant (1).

Perfectionnement dans la préparation de nitrobenzaldéhyde, par BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen-s/Rhin. — (Br. anglais 21947. — 2 novembre 1899. — 8 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Oxydation du groupe méthyle de l'orthonitrotoluène en le chauffant avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique.

Voir le brevet français correspondant, (*Moniteur Scientifique*, 1900, brevets p. 248.)

Préparation de nouvelles matières colorantes azoïques, par la BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK. — (Br. anglais 22177. — 6 novembre 1899. — 8 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Combinaison d'un acide amidonaptholmonosulfonique avec l'acide diazosulfonilique et copulation du colorant monoazoïque avec le diazo-azo-benzène, ou diazo-azotoluène.

Description. — Les nouveaux colorants se rattachent à ceux déjà décrits dans le brevet anglais 7713 de 1891 et possèdent le même degré de solidité que ces derniers.

Exemple. — On prépare d'abord le colorant monoazoïque en combinant en solution acide l'acide diazosulfanilique avec l'acide amidonapthol sulfonique 1-1'4 ou 1-1'4', puis on le dissout dans l'eau alcalinisée avec du carbonate de soude.

Ce colorant est ensuite combiné au diazoazobenzène obtenu en diazotant l'amidoazobenzène d'après la méthode ordinaire.

Le nouveau colorant teint la laine sur bain acide en noir.

Préparation de nouveaux produits intermédiaires, par BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK. — (Br. anglais 22640. — 13 novembre 1899. — 15 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Nitration des dialphylidoantraquinones.

Description. — Les auteurs ont décrit dans le brevet anglais 7591 de 1899, analysé dans le *Moniteur Scientifique* (2), des produits de condensation des amines aromatiques avec les dinitroanthraquinones.

Quand on traite ces dialphylidoanthraquinones par le mélange sulfonitrique, on obtient des dérivés nitrés.

Nouveau procédé de préparation de dérivés de la dinaphtylamine, par FARBENFABRIKEN BAYER, à Elberfeld. — (Br. anglais 22804. — 15 novembre 1899. — 15 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Traitement de la β-naphtylamine ou de ses dérivés par l'acide sulfureux ou ses sels.

Description. — *Exemple :* Préparation d'acide β-dinaphtylaminedisulfo.

Dans une marmite doublée de plomb et munie d'un réfrigérant, on chauffe à 90-100° en agitant 400 parties du sel de sodium de l'acide β_1-naphtylamine β_4-monosulfonique, 1 000 parties d'eau et 1 000 parties de bisulfite de soude à 40° Bé. Après quelque temps la solution est devenue claire : en chauffant davantage il se forme un précipité cristallin, et après 24 heures l'opération est terminée.

Le précipité, qui est l'acide β-dinaphtylaminedisulfonique, est purifié en le dissolvant dans l'eau chaude et précipitant par le sel.

Il a la constitution :

SO^3H — $C_{10}H_6$ — AzH — $C_{10}H_6$ — SO^3H

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes, par SANDOZ, à Bâle. — (Br. anglais 22886. — 16 novembre 1899. — 8 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Préparations de nouveaux colorants azoïques en combinant une molécule d'un diazoïque avec une molécule d'acide 1-8 alphylsulfamidonaphtoldisulfonique.

Description. — Les dérivés alphylsulfamidés sont obtenus en condensant l'acide 1-8 amidonaphtoldisulfonique avec le toluène ou le benzène sulfochlorure ; mais pour avoir de bons rendements il est préférable d'employer un excès de sulfochlorure de façon à le combiner à la fois au groupe AzH^2 et au groupe OH. En traitant ensuite par le carbonate de soude, le groupe alphylsulfoné combiné au groupement OH est seul saponifié.

Ce nouvel acide alphylsulfamidonaphtoldisulfonique ainsi obtenu peut être employé à la production de colorants azoïques qui se distinguent par la clarté de leur nuance.

Exemple. — 60 kilogrammes du sel de sodium de l'acide H. (1-8-3-6) sont dissous dans 600 litres d'eau additionnée de 60 kilogrammes de craie pulvérisée en chauffant à 70°. On ajoute lentement à ce mélange 88 kilogrammes de paratoluène sulfochlorure en ayant soin de ne pas dépasser 70 à 80°. Quand

(1) *Moniteur Scientifique*, 1900, brevets, p. 97.
(2) *Moniteur Scientifique* 1900, brevets p. 171.

tout est ajouté on chauffe encore jusqu'à ce qu'un échantillon acidulé ne réagisse plus avec le nitrite de soude.

A ce moment on fait bouillir et on saponifie le groupe alphylsulfonique qui est combiné à l'hydroxyle, en ajoutant 14 à 15 kilogrammes de soude caustique. Après une heure on neutralise l'excès de soude par l'acide chlorhydrique et on précipite la chaux par le carbonate de soude, filtre, et la solution ainsi obtenue peut être employée directement à la préparation des colorants.

Cet acide combiné au diazobenzène donne une matière colorante qui teint la laine et la soie en nuances rouge-bleuâtre très pures.

Préparation d'un colorant noir direct, par Aktiengesellschaft fur Anilinfabrikation. — (Br. anglais 1151. — 18 janvier 1900. — 22 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Préparation d'un colorant noir direct, en faisant bouillir du dinitrophénol avec du soufre et du sulfure de sodium en solution aqueuse.

Description. — On a décrit dans le brevet 19831, de 1891, la préparation d'une matière colorante noire obtenue en fondant à 160° 1 partie de dinitrophénol avec 2 parties du soufre et 5 parties de sulfure de sodium. En diminuant ces proportions de soufre on n'obtient que des bruns.

Si l'on opère en solution aqueuse au lieu d'opérer par fusion on obtient un noir direct qui teint en nuances nourries.

Perfectionnements dans la préparation de produits d'oxydation des nitrotoluènes, par Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen-s/Rhin. — (Br. anglais 22105. — 4 novembre 1894. — 22 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Préparation de nitrobenzaldéhyde en oxydant l'orthonitrotoluène avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique à une température dépassant 100°.

(Voir le brevet français 294257 correspondant, *Moniteur scientifique* 1900, brevets, p. 247.)

Perfectionnements dans la production de colorants contenant du soufre, par Read Holliday, Turner et Harry Dean, à Huddersfield. — (Br. anglais 22944. — 17 novembre 1899. — 22 septembre 1900).

Objet du brevet. — Fusion du p-amidophénol et des amines aromatiques avec du soufre et des sulfures alcalins.

Description. — Le p-amidophénol chauffé avec du soufre sans alcali donne des colorants bleus dont la nuance varie suivant les proportions de soufre employé. Quand on traite un mélange de p-amidophénol et d'amines par le soufre, on obtient des colorants qui teignent les fibres végétales.

Exemple. — On chauffe dans une marmite munie d'un réfrigérant à reflux : 107 parties de p-toluidine, 109 parties de p-amidophénol, 128 parties de soufre ; la température est élevée jusqu'à 210° et alors elle est maintenue pendant 2 à 3 heures, on laisse refroidir et traite par HCl dilué pour enlever l'excès de toluidine. Ce résidu est employé pour la teinture.

Préparation d'indigo sous une forme facilement soluble dans la cuve, par Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 23122. — 20 novembre 1899. — 22 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Pour obtenir l'indigo sous une forme facilement soluble dans la cuve, on le traite par l'acide sulfurique étendu qui forme un sulfate qu'on décompose par l'eau.

Exemple. — On mélange 100 parties d'indigo pulvérisé avec 500 parties d'acide sulfurique contenant 75 °/₀ H^2SO^4 et on chauffe lentement à environ 30°. Quand la masse est homogène on l'abandonne pendant 1 heure, il s'est alors formé un sulfate d'indigo.

Pour en régénérer l'indigo on ajoute 2 000 parties d'eau, filtre et lave l'indigo qui est très divisé et sous une forme bien soluble dans la cuve.

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes, par R. Oehler, à Offenbach. — (Br. anglais 24938. — 15 décembre 1899. — 22 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants polyazoïques en combinant une paradiamine tétrazotée d'une part à 1 molécule d'un colorant monoazoïque dérivant d'un diazoamidonaphtolsulfonique et d'une métaphénylène ou toluylènediamine et de l'autre à une amine ou un phénol.

Description. — Quand on fait réagir un diazoïque en solution alcaline sur les matières colorantes dérivées d'un acide diazoamidonaphtolsulfonique et la métaphénylènediamine la combinaison se fait dans le noyau benzénique.

Au contraire, si l'on remplace la métadiamine par ses acides sulfo ou carboxyliques, la combinaison se fera dans le noyau naphtalénique et on aura ainsi une série de matières colorantes nouvelles.

Exemple. — On diazote 18,4 p. de benzidine ou la quantité équivalente de tolidine et on la verse dans une dissolution alcaline de 50 parties du sel de sodium du colorant azoïque obtenu en combinant l'acide amidonaphtolsulfo-G diazoté à l'acide toluylènediaminesulfonique ; le produit intermédiaire se sépare sous forme de précipité noir.

On rajoute 1 molécule, c'est-à-dire 26,5 p. du sel de sodium de l'acide amidonaphtolsulfonique-G, et la formation du colorant est terminée dans 12 heures. Cette matière colorante teint le coton en noir.

Préparation de dérivés alkylés de la série des acridines, par la Société pour l'Industrie chimique de Bale. — (Br. anglais 8872. — 14 mai 1900. — 6 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Préparation d'acridines en faisant agir une métadiamine ou une métadiamine alkylée sur un produit de condensation d'une métadiamine et de formaldéhyde ; élimination d'ammoniac de la combinaison du tétraamidotriphénylméthane, puis alkylation de l'acridine ainsi obtenue.

Description. — Les acridines répondant aux formules :

$$\begin{array}{c} R - Az\begin{cases}\text{Alkyle}\\ H\end{cases} \\ | \\ Az - \diamond - C - R' \\ | \\ R - AzH^2 \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} R - Az\,(\text{Alkyle})^2 \\ | \\ Az - \diamond - C - R' \\ | \\ R - AzH^2 \end{array}$$

n'ont pas encore été préparées jusqu'ici. On les obtient facilement de la façon suivante :

Exemple. — Préparation de la diamidophényltolylacridine de la formule :

$$\begin{array}{c} CH \\ | \\ (CH^3)^2Az - \bigcirc\!\bigcirc\!\bigcirc \begin{array}{l} - CH^3 \\ - AzH^2 \end{array} \\ | \\ Az \end{array}$$

On dissout 15 parties en poids de métaamidodiméthylaniline dans 200 parties d'eau et 20 parties d'acide chlorhydrique, on introduit dans cette solution 18,4 p. de méthylènemétatoluylènediamine et on chauffe le mélange au bain-marie pendant environ 2 heures. En neutralisant avec un alcali, la base méthanique se précipite en flocons gris ; mais pour sa conversion en matière colorante, il n'est pas nécessaire de l'isoler, il est préférable d'ajouter à la masse obtenue, quand la condensation est achevée, 10 à 15 parties d'acide sulfurique et de chauffer le tout dans un autoclave à 130-160° pendant 3 à 4 heures. On refroidit alors l'autoclave et ajoute un peu de chlorure de zinc et de chlorure de sodium au produit qu'il renferme et on oxyde soigneusement en ajoutant une solution de chlorure de fer ou de bichromate jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de colorant.

Perfectionnement dans la préparation d'amines au moyen des dérivés azoïques, par Bœhringer und Söhne, Waldhof. — (Br. anglais 13542. — 27 juillet 1900. — 6 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Réduction des azoïques au moyen du courant électrique en solution acide, et en employant une cathode en étain ou en ajoutant un sel d'étain à la solution.

Description. — Les auteurs ont déjà montré dans le brevet 4175 du 5 mars 1900 que l'on peut obtenir les amines en réduisant les nitrés au moyen du courant électrique en employant une cathode en étain. Ils ont trouvé que l'on peut également réduire les azoïques en opérant à 60° C. et avec un courant d'une densité de 300 ampères par mètre carré. Il est préférable de recouvrir la cathode d'une couche d'étain pulvérulent avant l'opération.

Exemple. — Réduction du p-amidoazobenzène à l'état de p-phénylènediamine.

On emploie une cuve électrolytique avec diaphragme et on place à l'anode une solution d'acide sulfurique à 10 $^0/_0$. A la cathode on met une liqueur contenant 100 volumes d'eau, 250 volumes d'acide chlorhydrique concentré et 48,7 p. en poids d'amidoazobenzène (chlorhydrate) et 5 grammes d'étain en poudre. On fait passer le courant par une cathode en étain ou en métal indifférent et on maintient une agitation dans le liquide. L'électrolyse est terminée quand il se dégage de l'hydrogène, on régénère ainsi l'étain qui a été employé.

En saturant le liquide de la cathode par l'acide chlorhydrique gazeux à froid, le chlorhydrate de la p-phénylènediamine se précipite, tandis que l'aniline formée reste dissoute.

Remarque. — Il est possible que la réduction au moyen du courant électrique constitue une méthode plus avantageuse que la réduction ordinaire au moyen du fer et de l'acide chlorhydrique, mais il ne semble pas qu'il en soit de même de la manière dont on sépare la p phénylènediamine de l'aniline. L'aniline qui reste comme produit secondaire doit contenir une notable quantité de p-phénylènediamine en dissolution et doit, par conséquent, être purifiée pour rentrer dans la fabrication de l'amidoazobenzène.

Production de dérivés de l'indigo blanc, par Badische anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 23396. — 23 novembre 1899. — 13 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Préparation de leucodérivés de l'indigo stables en présence de l'air en traitant l'indigo blanc en solution neutre ou en suspension par la formaldéhyde ou le gaz phosgène ou l'éther chlorocarbonique.

Description. — L'indigo est employé en teinture à l'état de leucodérivé qui est réoxydé ensuite sur fibre. Ce leuco indigo n'étant pas stable à l'air, les teinturiers sont obligés de faire eux-mêmes la réduction avant de pouvoir l'employer pour teindre.

Le leuco-indigo peut être transformé en produits parfaitement stables en le combinant à l'aldéhyde formique, au chlorure de carbonyle ou à l'éther chlorocarbonique. Dans le cas de la formaldéhyde il faut opérer en solution neutre.

Exemple. — On ajoute environ 30 parties d'une solution de formaldéhyde contenant 40 $^0/_0$ CH^2O à 26,5 p. de leuco indigo dans 200 parties d'eau et on agite jusqu'à ce que l'indigo ait disparu. Le nouveau composé se sépare sous forme de poudre verdâtre qu'on recueille sur filtre, lave à l'eau et sèche. Le nouveau produit est insoluble dans l'eau, l'alcool froid, soluble dans l'acétone et l'acide acétique chaud, il cristallise dans l'alcool chaud en feuillets jaune-vert, les alcalis et les carbonates le décomposent en régénérant l'indigo blanc ou leuco-indigo.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par MM. Gerber et Jandrier

PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL ET DIVERS

Préparation fortifiante à base d'œufs. J. Mercredy, à Londres. — (Br. anglais 7034, du 1er avril 1899.)

On bat l'œuf entier pour mélanger le blanc et le jaune ; on ajoute du sel et un peu de phosphate et évapore dans le vide à consistance demi-pâteuse. Le produit est conservé dans des vases hermétiquement clos. On peut aussi le sécher entièrement en l'étalant sur du papier huilé et exposant à l'action de l'air chaud à une température ne dépassant pas 130° F (50° C.). On pulvérise et conserve en vase clos. Pour l'usage, on remet la préparation à gonfler dans l'eau.

Préparation de combinaisons protéiques au tanninaldéhyde. Farbenfabriken « anciennement » F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. anglais 7524, du 10 avril 1899.)

On condense une protéine, albumine d'œufs, albumose, peptone ou autre analogue, avec un aldéhyde aromatique comme aldéhyde benzoïque, salicylique, résorcylique, etc. Le produit est traité par le tannin.

On malaxe, par exemple, une solution d'albumine d'œufs avec de l'aldéhyde formique, et provoque la coagulation de la pâte en chauffant. Si l'on lave, presse, sèche et pulvérise, on obtient une protéine-aldéhyde contenant environ 35-40 % d'aldéhyde qui se sépare à la digestion artificielle. Le produit empâté avec de l'eau est mis en contact durant 12 heures avec une solution de tannin. On lave à l'eau, sèche et pulvérise, Le produit brun clair, ainsi obtenu, est insoluble dans l'eau et les acides étendus, peu soluble dans les lessives alcalines diluées.

Procédé de préparation d'acides acidylsalicyliques. Farbenfabriken « anciennement » F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. anglais 9123, du 1er mai 1899.)

Ce brevet complète le n° 27088 de 1898 (br. anglais). Il décrit la préparation de l'acide acétylsalicylique avec le concours d'un agent de condensation acide sulfurique, chlorure de zinc, acétate de sodium ou autre analogue. Le même procédé s'applique à la préparation des acides acidylsalicyliques homologues (propionyl, butyryl, valéryl, etc.). On chauffe l'acide salicylique ou ses sels secs avec le chlorure ou l'anhydride d'acide en présence ou non d'un agent de condensation. Tous ces sels ont des propriétés intéressantes pour la thérapeutique.

Perfectionnement à la préparation du chlorure o-toluènesulfonique pour la fabrication de la saccharine. Société chimique des usines du Rhône « anciennement » Gilliard, P. Monnet et Cartier, à Lyon. — (Br. anglais 9962 du 11 mai 1899.)

Les auteurs font agir l'acide chlorosulfonique en grand excès sur le toluène. La température favorable est comprise entre 10 et 20° C. L'acide chlorosulfonique employé doit être exempt d'acide et d'anhydride sulfurique.

Procédé de préparation de sels quiniques de la pipérazine et de ses dérivés pour l'usage médical. Benno, Jaffé et Darmstaedter, à Martinikenfelde, près Berlin. — (Br. anglais 11420, du 1er juin 1899.)

Les sels quiniques de la pipérazine et de ses dérivés, comme la diméthylpipérazine et les sels doubles alcalins de ces combinaisons, sont de précieux agents thérapeutiques pour le traitement de la goutte, de la gravelle, des neurasthénies, etc. On les prépare en mélangeant et chauffant pendant quelque temps à la température de fusion, 1 molécule de pipérazine ou de dérivés de la pipérazine et 2 molécules d'acide quinique. Le produit de la cuite peut être directement employé ou bien purifié par redissolution dans l'eau et précipitation par l'alcool absolu.

Des composés, à quantités équivalentes des deux constituants, s'obtiennent en dissolvant ceux-ci dans le moins d'eau possible, évaporant au bain-marie et éliminant le reste d'eau en pulvérisant la masse avec un peu d'alcool absolu, évaporant à nouveau et finalement séchant dans le vide.

Ces sels sont en poudres cristallines, solubles dans l'eau, d'un goût faiblement acidulé. Ils fournissent des sels alcalins que l'on prépare en ajoutant à leurs solutions aqueuses des solutions en quantités équivalentes de carbonates de sodium, potassium ou lithium.

Procédé de préparation de la combinaison ferrugineuse de la substance des glandes qui augmente la pression sanguine. F. Hofmeister et O. von Fürth, à Strasbourg. — (Br. allemand 113811, du 14 décembre 1899.)

La substance extraite des glandes, qui jouit de la propriété d'augmenter la pression du sang, est rendue stable par réduction, comme on l'a montré dans le brevet 103865. Après neutralisation de sa solution chlorhydrique ou sulfurique, elle est précipitée par l'alcool à l'état de combinaison ferrugineuse. Elle possède à un haut degré la propriété des extraits d'organes de comprimer les vaisseaux et d'augmenter la pression du sang.

Procédé de préparation d'albuminoïdes non coagulables. Alexandre Classen, à Aix-la-Chapelle. — (Br. américain 655060. — 25 avril 1898. — 31 juillet 1900.)

On peut transformer, sans peptonisation, des corps albumineux en albumines solubles, en chauffant

ces corps dans un autoclave avec de l'eau à une température de 80° à 125° C. et dans une atmosphère d'hydrogène.

Procédé de préparation d'un allocitral. Wilhem Krauth, à Griesheim. — (Br. américain 654649, — 23 novembre 1899. — 31 juillet 1900.)

La méthylhexylènecétone est, tout d'abord, convertie en chloroocline; cette dernière, traitée par l'éthylmalonate de sodium, est transformée en éther diéthylique de l'acide octinylmalonique, cet éther est saponifié, et le sel de baryum de l'acide résultant est chauffé avec du formiate de baryte.

Procédé d'obtention d'acétylcellulose. Léonhard Lederer, à Sulzbach. — (Br. américain 654988. — 16 mars. — 31 juillet 1900.)

La cellulose est transformée en hydrocellulose et cette dernière ajoutée à un mélange d'anhydride acétique et d'acide sulfurique.

Procédé de préparation d'éthers des acides gras. Chemische Fabrik von Heyden, à Radebeul. — (Br. américain 655208. — 19 septembre 1893. — 7 août 1900.)

On obtient des éthers à poids moléculaires élevés, non caustiques, insolubles dans l'eau et solubles dans l'alcool, l'éther de le benzène en faisant réagir, en présence d'un agent de condensation, le goudron de hêtre ou le guaïacol sur des acides gras.

Procédé de production de vapeurs d'aldéhyde formique. J. Trillat, représentant la Société chimique des usines du Rhône. — (Br. américain 656061. — 24 novembre 1896. — 14 août 1900.)

Ce procédé consiste à chauffer, sous pression, une solution d'aldéhyde formique ou des polymères de cette aldéhyde que le chauffage sous pression transforme en vapeurs d'aldéhyde simple, puis à laisser échapper en vapeurs, tout en maintenant la pression et la température.

Procédé de préparation des éthers et amides de l'acide formique. A. Béhal, à Paris. — (Br. allemand 115334, du 8 juin 1899.)

Lorsqu'on fait agir un anhydride acide mixte, par exemple, l'anhydride acétoformique sur un alcool, sur l'ammoniaque ou sur une ammoniaque composée, c'est l'éther ou l'amide formique qui prend naissance, tandis que l'acide acétique est mis en liberté :

$$\left.\begin{matrix} H.\,CO \\ CH^3.\,CO \end{matrix}\right\rangle O + R.\,OH = H.\,CO^2.\,R + CH^3.\,COOH,$$

R étant un radical alcoolique. Soit, par exemple, à préparer le formiate caprylique : on mélange l'alcool caprylique avec un peu plus de la proportion moléculaire de l'anhydride mixte acétoformique. La réaction est très violente et doit être modérée par un bon refroidissement. En distillant le produit, il passe d'abord l'acide acétique, puis, vers 180°, le formiate de capryle. Cet éther, à odeur aromatique agréable, bout entre 185 et 186° C., sous la pression ordinaire, sans altération sensible. Sa densité à 0° est de 0,884.

On obtiendra de même les formiates de méthyle, éthyle, propyle, butyle, isopropyle, isobutyle, isoamyle, etc., tous éthers utilisables en pharmacie, parfumerie ou confiserie.

Produits de condensation de l'alloxane avec les phénols. Addition au brevet 107720. C. F. Bœhringer et fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand 113722, du 3 juin 1899.)

On a reconnu que l'union de l'alloxane avec un phénol comme le pyrogallol, l'orcine, la phloroglucine, l'hydroquinone, ne nécessite l'intervention d'aucun agent de condensation.

Produits de condensation de l'alloxane avec les phénols polyatomiques. Addition au brevet 107720 C. F. Bœhringer et fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand 114904, du 23 août 1899.)

On a montré, dans les brevets précédents, que l'alloxane se condense molécule à molécule avec les phénols. Il est possible, par le même procédé, de fixer plusieurs restes d'alloxane sur un même noyau de phénol polyvalent. Il suffit, pour cela, de mettre en présence les proportions moléculaires voulues. Par exemple, si l'on dissout 22 kilogrammes d'alloxane dans 20 litres d'eau chaude et qu'on ajoute 5,5 kil. de résorcine, la liqueur limpide se prend peu à peu, par le refroidissement en une masse cristalline de résorcine d'alloxane, en cristaux épais de la formule $C^{14}H^{10}Az^4O^{10} + H^2O$.

Les dérivés polyalloxaniques des di ou triphénols sont encore plus solubles dans l'eau que les produits de condensation mono-alloxaniques correspondants.

Procédé de préparation de diméthyléthylcarbinolchloral. Addition au brevet 99469. Kalle et Cie, à Biebrich. — (Br. allemand 115252, du 27 octobre 1899.)

La condensation molécules à molécules de l'hydrate d'amylène avec le chloral s'effectue aussi et plus nettement avec l'hydrate de chloral. On chauffe à 60° le mélange équimoléculaire des deux constituants avec un petit excès d'hydrate de chloral. Après quelques heures, on laisse refroidir, extrait à l'eau distillée l'excès de chloral et sèche le produit à la température ordinaire, sur du chlorure de calcium.

Procédé de préparation d'un dérivé de la guanidine et d'un dérivé de la pyrimidine. Dr W Traube, à Berlin. — (Br. allemand 115253, du 20 février 1900.)

Lorsqu'on fait agir l'éther cyanacétique éthylique sur la guanidine, on obtient deux dérivés isomériques. L'un d'eux, dérivé cyclique de la pyrimidine, se forme avec élimination d'alcool et fermeture du noyau pyrimidine à 6 atomes. L'autre isomère, également formé avec perte d'alcool, est à envisager comme cyanacétylguanidine. Il se transforme en dérivé cyclique lorsqu'on le chauffe seul vers 200° C.,

ou qu'on le traite par un acide ou un alcali. Le dérivé stable est l'imidomalonylguanidine ou 2-4-diamino-oxypyrimidine ; il est utilisable comme point de départ pour la préparation de dérivés de la purine.

Procédé de préparation de la ψ-tropine par réduction électrolytique de la tropinone. E. Merck, à Darmstatt. — (Br. allemand 115517, du 19 janvier 1900.)

On soumet la tropinone à la réduction électrolytique et extrait la liqueur alcaline ou rendue telle par l'éther. Celui-ci enlève la tropine plus soluble et laisse la ψ-tropine qu'on obtient par cristallisation de la liqueur saline concentrée.

Exemple : On dissout 25 grammes de tropinone dans 11 grammes d'acide sulfurique concentré étendu d'eau. On dilue à 180 centimètres cubes environ et électrolyse dans une cellule à diaphragme, dont le compartiment anode est garni d'acide sulfurique au 1/10. On emploie comme électrodes des plaques de plomb et règle le courant pour une densité de 1,2 amp par mètre carré sous 3,5 à 4 volts. Lorsqu'il se dégage de l'hydrogène à la cathode, la réduction est terminée.

Procédé de fabrication de l'éther quininephosphorique tertiaire (phosphorylquinine). « Vereinigte Chininfabriken » Zimmer et Cie, à Francfort. — (Br. allemand 115920, du 27 juillet 1899.)

On fait agir sur la quinine l'oxychlorure de phosphore, soit directement, soit en dissolution dans un véhicule convenable.

La réaction peut s'écrire :

$$6\,C^{20}H^{24}Az^2O^2 + POCl^3 = (C^{20}H^{23}Az^2O^2)^3PO + 3\,C^{20}H^{24}Az^2O^2.\ HCl.$$

Les proportions à employer sont :

Glycérine	19,5 kilogrammes
Benzène	80,0 »
Oxychlorure de phosphore	1,6 »

On maintient à l'ébullition au réfrigérant à reflux, puis on distille le solvant. Le résidu est repris par de l'acide chlorhydrique dilué, filtré et précipité par un alcali. La quinine non transformée peut être éliminée par un lavage à l'alcool. La phosphorylquinine est purifiée par cristallisation dans le chloroforme.

Procédé de préparation d'un acide contenant du phosphore et de l'azote, dérivé de la caséine. Knoll et Cie, à Ludwigshafen, a/Rh. — (Br. allemand 114273, du 24 mars 1900.)

La caséine fraîche est mise en digestion avec de la pepsine chlorhydrique. La liqueur filtrée, neutralisée au carbonate de soude et traitée par l'alun de fer et d'ammoniaque, donne un précipité de sel de fer du nouvel acide (acide caséique). On recueille sur filtre, lave et sèche.

Ce sel de fer ne se dissout pas dans les sucs de l'estomac, mais seulement dans les liquides de l'intestin. On peut le transformer en sel alcalin par digestion avec du carbonate de sodium ou d'ammonium.

Procédé de fabrication de tissus, papiers et autres analogues hydrargyrés. P. Beiersdorf et Cie, à Hambourg. — (Br. allemand 114494, du 20 août 1899.)

On éteint du mercure avec une graisse, un savon, une résine ou une dissolution de caoutchouc et émulsionne le produit dans la benzine. On imprègne avec cette préparation des tissus comme la flanelle, des gazes ou autres semblables qui, après dessiccation, se trouvent recouverts d'une couche hydrargyrée sèche, non collante et sont utilisables, dans cet état, dans la thérapeutique.

Procédé de préparation d'acides oxyphényltartroniques. C. F. Bœhringer et fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand 115817, du 9 juin 1899.)

Par saponification des dérivés phénoliques de l'alloxane, obtenus suivant le brevet 107720 et additions, on aboutit à des acides oxyphényltartroniques. Le reste, urée de la molécule, se scinde en acide carbonique et ammoniaque. Ainsi, avec la phénolalloxane, on a :

$$OH-C_6H_4-C\begin{matrix} CO-AzH \\ \diagup \\ -OH \quad CO \\ \diagdown \\ CO-AzH \end{matrix} + 3\,H^2O = OH-C_6H_4-\begin{matrix} CO.\ OH \\ | \\ C.\ OH \\ | \\ CO.\ OH \end{matrix} + 2\,AzH^3 + CO^2.$$

Comme agent de saponification, on emploie un alcali caustique en solution aqueuse ou alcoolique.

Les acides oxyphényltartroniques sont très solubles dans l'eau. Il sont peu stables et perdent de l'acide carbonique déjà à froid. Leurs sels sont, au contraire, bien stables et résistent à une chaleur assez forte. Ils réduisent les solutions ammoniacales de nitrate d'argent, avec formation d'un miroir métallique.

Procédé de préparation de pyrrolines au moyen des pyrrols. Dr L. Knorr et Dr P. Rabbe, à Iéna. — (Br. allemand 116335, du 20 avril 1900.)

Contrairement à ce qu'avaient dit Ciamician et Dennstedt [1], on réussit à transformer les pyrrols en pyrrolines correspondantes, par réduction au moyen d'un métal et d'un acide, lorsqu'on se place dans des conditions où la résinification des pyrrols est réduite à un minimum. A cet effet, on peut employer divers réducteurs, zinc et acide chlorhydrique ou sulfurique, fer, aluminium ou étain et acide chlorhydrique, etc. Dans le mélange bien refroidi, on fait arriver le pyrrol goutte à goutte, afin qu'il se

(1) *Berichte*, 1882, p. 1831 et 1883, p. 1536.

trouve toujours en présence d'un grand excès de réducteur. La transformation en pyrroline est alors quasi instantanée et l'action résinifiante de l'acide se fait à peine sentir. On peut aussi faire arriver dans l'acide, par portions, un mélange de pyrrol, de poudre de zinc et d'eau. On emploiera l'un ou l'autre de ces artifices, selon la nature du pyrrol à réduire. Pour le pyrrol lui-même, le premier mode est préférable; pour ses homologues, on réussit mieux par le second procédé.

Les pyrrolines offrent de l'intérêt comme médicaments.

Procédé de préparation de nitrophénols au moyen d'hydrocarbures nitrés. Dr A. Wohl, à Charlottenbourg. — (Br. allemand 116790, du 8 juillet 1899.)

Les nitrodérivés aromatiques, traités par les alcalis en poudre fine, donnent des nitrophénols correspondants. On empâte, par exemple, dans un appareil à agitateur, 100 parties de potasse pulvérisée avec 30 parties de nitrobenzène. On chauffe vers 45-50° au début, la chaleur s'entretenant par la réaction elle-même dans la suite. Après 4 heures environ, la masse rouge foncé obtenue, encore pulvérulente, est délayée dans 770 parties d'eau froide. On abandonne au repos, recueille l'o-nitrophénate de potassium déplacé par l'excès d'alcali, le reprend par l'eau bouillante et entraîne par la vapeur le nitrobenzène en excès. C'est surtout l'o-nitrophénol qui prend naissance dans ces conditions, mélangé de très peu du dérivé para.

On peut remplacer une partie de l'alcali par la chaux (chaux potassée), qui facilite le réglage de la température.

Procédé de préparation d'acide morphoxylacétique. Knoll et Cie, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 116806, du 28 septembre 1899.)

On fait agir un chlorate alcalin sur un dérivé alcalin de la morphine. On chauffe, par exemple, durant 3 heures au bain-marie, au reflux :

Morphine anhydre	30,0 grammes
Potasse (KOH)	5,9 »
Monochloracétate neutre de potassium	14,0 »
Alcool, environ	600,0 »

La solution alcoolique, encore chaude, est additionnée d'acide chlorhydrique. On sépare à froid le chlorure de potassium formé et ajoute à la liqueur de l'éther absolu jusqu'à trouble persistant. Au bout de quelques heures, l'acide morphoxylacétique se sépare en petites aiguilles blanches.

Cet acide est très soluble dans l'eau; il ne rougit pas la teinture de tournesol. Il agit comme narcotique, à l'instar de la morphine, tout en étant à peu près cinquante fois moins toxique que cet alcaloïde à l'état libre.

Procédé de préparation d'albumines fluorées. « Pharmaceutisches Institut », L. W. Gans, à Francfort. — (Br. allemand 116881, du 22 janvier 1900.)

On soumet à l'électrolyse des solutions de composés albuminoïdes (albumine, albuminates, albumoses, peptones, nucléines, gélatines, etc.), en présence de fluorures solubles.

Les dérivés fluorés obtenus contiennent bien le fluor combiné à l'albumine, car la liqueur filtrée des précipités nitriques de ces albumines ne contient pas trace d'acide fluorhydrique.

Procédé de fabrication de l'éther sulfurique. G. H. Benjamin, à New-York. — (Br. anglais 14233, du 10 juillet 1899.)

On fait arriver dans de l'acide éthylsulfurique, chauffé vers 70° C., un mélange gazeux d'éthylène, d'hydrogène et d'oxygène; l'éther se forme suivant l'équation :

$$C^2H^5SO^4H + C^2H^4 + H^2 + O = C^2H^5.\ O.\ C^2H^5 + H^2.\ SO^4.$$

Le mélange $H^2 + O$ est obtenu par électrolyse.

Procédé de fabrication d'acides nucléiques. Farbenfabriken « anciennement » F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. anglais 14695, du 17 juillet 1899.)

On fait agir sur la levure, ou sur des extraits d'organes végétaux ou animaux, des sels alcalins à acide faible, comme les aluminates, stannates, zincates, plombates, etc.

Dans le cas de la levure, par exemple, on maintient le mélange en macération pendant 1 heure à 70-75° C., puis on acidule par l'acide acétique et filtre. En ajoutant de l'alcool à la liqueur filtrée, on en déplace le sel de sodium de l'acide nucléique. On redissout celui-ci dans l'eau, ajoute de l'alcool acidulé par l'acide chlorhydrique et sépare ainsi l'acide nucléique libre en flocons incolores. Cet acide est peu soluble dans l'eau; il se dissout facilement dans les alcalis ou les sels alcalins d'acides organiques.

Procédé de préparation d'un composé de tannin et de gélatine. Actien gesellschaft für anilin fabrikation, à Berlin. — (Br. américain 658747. — 11 novembre 1898. — 2 octobre 1900.)

Ce composé renferme, d'une façon à peu près constante, 45 % de tannin et peut être avantageusement employé comme astringent, il est à peu près insoluble dans le suc gastrique, mais très soluble dans les liquides de l'intestin, il se présente sous la forme d'une poudre presque incolore, insipide et inodore, imputrescible, peu soluble dans l'eau et les acides étendus, plus facilement soluble dans les liquides alcalins. Elle n'est pas décomposée lorsqu'on la chauffe de 100 à 130°. Elle s'obtient en mélangeant des solutions aqueuses étendues de gélatine commerciale jaune et de tannin (acide gallotannique), séparant le précipité formé et le séchant à la température ordinaire jusqu'à ce qu'un échantillon ne fonde plus lorsqu'on le chauffe au bain-marie, puis, finalement, séchant à une température d'environ 100° C.

Procédé de préparation d'un composé de gélatine et de bromo-tannin. Actien gesellschaft für Anilin Fabrikation, à Berlin. — (Br. américain 659204. — 9 août. — 9 octobre 1900.)

On obtient ce composé en précipitant une solution de bromo-tannin par une solution de gélatine. Il se présente sous la forme d'une poudre jaune grisâtre, sans odeur ni saveur, à peu près insoluble dans l'eau et les acides dilués, se dissolvant facilement dans les alcalis caustiques, en donnant des solutions rouges. Il est peu attaqué par les liquides de l'estomac et renferme environ 20 $^0/_0$ de brome.

Procédé de préparation d'acétonalkamines instables. Chemische fabrik auf actien, autrefois Schering, à Berlin. — (Br. américain 663754. — 11 décembre 1897. — 11 décembre 1900.)

On obtient des acidyldérivés de certaines acétonalkamines cyclique et asymétrique, en substituant un groupe acidylique à l'atome d'hydrogène du groupe hydroxylique de ces alkalamines. Il faut opérer sur les modifications instables et pour cela les acétonalkamines sont, au préalable, traitées par un courant électrique.

Ces nouveaux composés ont pour formule générale :

$H^s — O — CH$

CH^2 CH^2

$(CH^2)^2C$ C H R

AzH^x

dans laquelle H^s représente 1 atome d'hydrogène pouvant être remplacé par un groupe acidylique. R un radical aliphatique ou aromatique et H^x 1 atome d'hydrogène qui peut être remplacé par un groupe alcoylique.

Les produits dans lesquels l'atome d'hydrogène H^s a été conservé sont plus ou moins solubles dans l'eau, tandis que les bases dans lesquelles cet atome d'hydrogène a été remplacé par un groupe acidylique sont insolubles dans l'eau, et, par ébullition avec une solution alcaline aqueuse ou alcoolique, régénèrent l'alkalamine initiale.

Combinés avec des acides organiques ou inorganiques, ces produits donnent des sels possédant des propriétés mydriatiques.

Procédé de préparation d'un sérum au gaïacol. Société chimique des usines du Rhône, à Lyon. — (Br. américain 664377. — 4 février 1899. — 25 décembre 1900.)

On dissout dans la glycérine du gaïacol ou un de ses dérivés et on ajoute cette solution à un sérum normal.

Préparation de sérum à usage médical. Société chimique des usines du Rhône, à Lyon. — (Br. américain 664378. — 4 février 1899. — 25 décembre 1900.)

A du sérum animal, on ajoute environ 3 $^0/_0$ d'un extrait d'organes animaux dans la glycérine.

PHOTOGRAPHIE — GRAVURE — REPRODUCTIONS

Procédé pour photographier au moyen du diazodérivé de l'acide o-amidosalicylique. M. Schœn, à Genève. — (Br. allemand 111416, du 13 avril 1899.)

Le nouveau procédé, pour produire des images photographiques, repose sur la propriété de l'acide o-amidosalicylique et de ses dérivés substitués de fournir des diazodérivés que la lumière transforme en colorants rouges insolubles. En traitant une solution d'acide o-amidosalicylique dans l'acide chlorhydrique étendu par une proportion moléculaire de nitrite de sodium, on obtient, au bout d'un instant, une précipitation du diazodérivé que l'on recueille sur filtre et lave avec un peu d'eau glacée. Ce composé, de couleur jaune, est peu soluble dans l'eau et l'alcool, bien soluble dans l'alcali. La lumière le colore rapidement en rouge.

Pour l'usage, on le dissout dans un alcali caustique ou carbonaté, de préférence dans l'ammoniaque ou le sel de soude. On badigeonne les papiers à sensibiliser ou les immerge dans cette solution additionnée éventuellement de gélatine.

On fait sécher à l'obscurité. On expose sous un négatif jusqu'à ce que l'image paraisse bien rouge par transparence, les parties non isolées offrant la couleur jaune du dérivé diazoïque. On élimine celui-ci et fixe l'image par lavage à l'eau. On peut en modifier le ton en les passant dans des bains de sels métalliques, comme acétate de plomb, nitrate de cobalt, chlorure ferrique, eau de chaux ou de baryte.

Procédé de préparation de plaques, films, papiers, etc., photographiques supportant sans inconvénients une surexposition. P. Mercier, à Paris. — (Br. allemand 111463, du 1er mai 1898.)

A l'émulsion préparée pour sensibiliser les plaques, papiers ou autres supports, gélatine, albumine, collodion ou autre, à base d'iodure, bromure ou chlorure d'argent, on ajoute un agent révélateur convenable préalablement oxydé. L'amidol, l'acide pyrogallique, l'apomorphine, l'ésérine, remplissent parfaitement ce but. On les oxyde en exposant à l'air leur solution aqueuse très étendue jusqu'à ce qu'elle soit très fortement colorée ; l'addition de quelques gouttes d'ammoniaque, de citrate ou de tartrate alcalin active l'oxydation.

La couche sensible, préparée avec addition de l'un de ces révélateurs oxydés, peut supporter une surexposition assez forte, sans dommage. On révèle à l'hydroquinone avec sulfite et carbonate de sodium, additionnés de beaucoup de bromure de potassium.

Procédé de préparation d'une émulsion contenant un sel d'or comme agent de renforcement. O. Rœthel, à Forst (Luxembourg). — (Br. allemand 110089, du 17 février 1897.)

On ajoute à l'émulsion prête pour l'emploi, ne contenant plus de sel d'argent soluble, une petite proportion de sel d'or avec du chlorure de baryum. Le chlorure d'or prend, vraisemblablement, une part à la production de l'image latente durant l'insolation même, au lieu d'agir, comme à l'habitude, pour renforcer l'image déjà révélée.

Procédé de fabrication de papier à la gélatine chromée. A. Hofmann, à Cologne. — (Br. allemand 113982, du 24 novembre 1898.)

Les nouveaux papiers sont particulièrement destinés à la photographie en trois couleurs. Ils sont d'abord sensibilisés au moyen d'un sel d'argent, par exemple, puis recouverts d'une couche de gélatine chromée, éventuellement nuancée par un colorant convenable. Cette double sensibilisation permet de se rendre compte, par la teinte que prend le papier argentique, des progrès de l'insolation.

Procédé de préparation d'images photographiques colorées. J. A. Trillat, à Paris. — (Br. allemand 113983, du 14 décembre 1899.)

L'image positive ou négative est traitée par un agent soit liquide, soit gazeux, capable de solubiliser partiellement le sel d'argent, comme des vapeurs nitriques, par exemple. En l'exposant ensuite dans une atmosphère d'hydrogène sulfuré, l'argent se précipite de nouveau, mais non plus en grains microscopiques amorphes ; il est alors en lamelles continues d'aspect métallique qui, suivant leur nombre, les circonstances de leur formation, etc., apparaissent plus ou moins vivement colorées.

Procédé de préparation de couches sensibles à base de phosphate d'argent. J. Meyer, à New-York — (Br. allemand 114868, du 24 août 1899.)

Sur la plaque ou sur la surface à sensibiliser, on étend une émulsion à base de phosphate d'argent et d'un acide organique, préparée de la manière suivante :

A la solution aqueuse de 4 grammes de nitrate d'argent, on ajoute une solution de 4,7 gr. de phosphate de sodium dans 500 centimètres cubes d'eau. Le précipité obtenu est lavé à fond par décantation et réduit finalement par agitation et soigneuse extration de l'excès d'eau à un volume de 32 centimètres cubes. On dissout, d'autre part, 18 à 20 grammes d'acide tartrique pur dans 18 à 20 centimètres cubes d'eau froide; on mélange dans un ballon à long col qu'on fait tourner rapidement. On obtient, au bout de peu d'instants, une sorte de gelée, contenant en phosphate d'argent l'équivalent de 4 grammes de nitrate mis en œuvre. Pour étendre cette émulsion sur la couche à sensibiliser, on maintient la température vers 38° et étend au pinceau. Le fixage s'effectue en solution d'hyposulfite très étendue.

Procédé de préparation d'émulsions des halogénures d'argent. Dr R. Abbeg, à Breslau et K. Hellwig, à Gœttingen — (Br. allemand 115072, du 23 mars 1899.)

On dissout à saturation dans une solution aqueuse saturée de bromure d'ammonium, du bromure d'argent préparé à la manière ordinaire En versant cette liqueur dans une grande quantité d'eau, on obtient un précipité de bromure d'argent excessivement fin, qu'on sépare et lave par décantation et qu'on émulsionne dans une solution de gélatine. La solution étendue de bromure d'ammonium est ramenée, par évaporation, à sa concentration primitive.

Perfectionnement à la photographie directe en couleurs. L. Kalb et A. Neugschwender, à Berching. — (Br. allemand 115073, du 19 octobre 1899.)

On emploie comme support, pour la couche photogénique de Lippmann, une couche métallique très refléchissante préparée en déposant un miroir de platine sur de la porcelaine et cuisant à haute température. La pellicule mince de métal ainsi obtenue remplace la couche de mercure ou d'amalgame employée dans la photographie directe en couleurs.

Procédé de préparation d'une substance analogue au celluloïde pour la fabrication de plaques photographiques. F. G. Kohl, à Marburg. — (Br. allemand 114278, du 19 juillet 1899.)

On dissout, dans un excès d'acide acétique, du coton collodion et ajoute une solution de gélatine. Lorsque la transformation de la substance azotée sous l'influence de l'acide organique est achevée, on mélange, avec précaution, avec de l'alcool et évapore la composition, étendue en couches minces, à basse température.

Procédé de préparation d'émulsions photographiques. Addition au n° 115072 (voir plus haut). Dr R. Abbeg, à Breslau, et K. Hellwig, à Gœttingen. — (Br. allemand 116096, du 21 décembre 1899.)

Pour séparer d'avec le liquide-mère le bromure d'argent précipité en poudre extrêmement fine par dilution de la solution dans le bromure d'ammonium, on a reconnu que le procédé le plus commode consiste à passer le précipité dans un dialyseur avec contre-courant d'eau distillée. En effet, en raison de la ténuité du précipité, le filtrage ou la décantation sont des opérations extrêmement longues, tandis que la dialyse du sel ammoniacal s'effectue sans difficulté et rapidement.

Procédé de photographie au moyen des chromates. Actien Gesellschaft für Anilin Fabrikation, Berlin. — (Br. allemand 116177, du 14 juillet 1899)

Lorsqu'on expose à la lumière une couche de gélatine chromatée et qu'on lave ensuite, les parties exposées contiennent le chrome à l'état de chromate de chrome. Si l'on baigne maintenant dans une solution d'un composé organique, que l'oxydation transforme en produits colorés, on révèle et renforce l'image, qui prend des tons divers, suivant la nature du révélateur, la concentration du bain, la durée d'immersion, etc.

Exemple : On baigne le papier photographique brut dans une solution de 6 grammes de gélatine molle dans 100 centimètres cubes d'eau, additionnée de 16-20 grammes de bichromate d'ammonium. On sèche à l'obscurité. Le papier, exposé sous un négatif durant la moitié du temps environ qu'on emploierait pour le procédé à la gélatine bichromatée par impression, est lavée rapidement dans l'eau fréquemment renouvelée; le dernier bain de lavage est un peu acidulé. Le développement de l'image s'effectue à la température ordinaire dans un bain contenant, pour 600 centimètres cubes d'eau environ, 1 gramme de paraphénylènediamine et 1-2 grammes de bisulfite de sodium. L'image apparaît en brun foncé; on rince à l'eau légèrement acidulée et lave à l'eau pure.

Les combinaisons organiques qu'on peut employer en remplacement de la p-phénylènediamine sont :

l'aniline, la diméthylaniline, la diméthyl-p-phénylènediamine (p. f., 40° C.), la toluylène-p-diamine (fondant à 65° C.), la 1-5-naphtylènediamine (fondant à 188-190° C.), le p-amidophénol, le méthyl-p-amidophénol, l'o-p-diamidophénol, le β-triamidophénol, l'acide pyrogallique, la 1-5-dioxynaphtaline, la p-amidodiphénylamine, la p-diamidodiphénylamine.

Procédé de photogravure sur verre. E. Vogl, à Munich. — (Br. allemand 116856, du 13 juillet 1899.)

Le procédé est analogue à celui qu'emploient la zincographie et d'autres procédés de photogravure sur métal. Il comporte des séries de corrosions superposées. On réserve toutes les parties, sauf les plus éclairées d'un négatif ordinaire sous lequel on expose le verre à graver, recouvert d'une couche photogénique de gélatine bichromatée, de bitume sensible, etc. Après lavage, on attaque à l'acide fluorhydrique. On réexpose la même plaque gélatinée à nouveau sous le même cliché, dont on a découvert, outre les parties les plus éclairées, celles dont les autres sont les plus faibles. On recommence l'attaque du verre. Dans une troisième, une quatrième, etc., série d'opérations, on découvre d'autres parties de plus en plus ombrées du négatif. A chaque fois, l'acide attaque les parties nouvellement découvertes et en même temps approfondit les creux déjà attaqués précédemment. Aux parties les plus éclairées du cliché, correspondent ainsi les creux les plus profonds et, par conséquent, les plus faibles épaisseurs de la plaque de verre.

Les ombres, au contraire, sont produites par une plus forte épaisseur de verre. Ce système de photogravure donne les meilleurs effets avec les verres colorés dans la pâte.

FIBRES TEXTILES — TEINTURES ET APPRETS

Procédé pour vaporiser après mercerisage, pour augmenter l'éclat de la fibre. F. Vanoutryve et Cie, à Roubaix. — (Br. allemand 109937, du 26 août 1897.)

Les tissus ou filés, mercerisés sous tension, suivant les procédés connus, passent, avant lavage et toujours sous tension, dans un autoclave où ils sont soumis à un bain de vapeur sous 4 atmosphères de pression. Cette opération augmente l'éclat soyeux de la fibre dû au mercerisage.

Procédé pour merceriser sous tension avec le concours d'huile pour rouge turc et de glycérine étendue. J. Wilde, à Berlin. — (Br. allemand 110184, du 3 mai 1898.)

Pour éviter le retrait notable qu'éprouvent les fibres au mercerisage, on emploie surtout des procédés mécaniques, dispositifs ayant pour objet de maintenir la fibre sous tension. Les auteurs atteignent le même but en imprégnant le textile avant le traitement en lessive alcaline avec de l'huile pour rouge turc ou tout autre préparation analogue, résultant de l'action de l'acide sulfurique sur une huile végétale. On passe le tissu, par exemple, dans une solution ou émulsion à 20-50 % d'huile pour rouge turc, exprime l'excès de liquide et traite en bain de soude froid à 36-40° Bé.

On laisse dans le bain alcalin jusqu'à ce que la fibre ait pris l'apparence parcheminée, essore, on presse et reprend par de l'eau additionnée de 20 à 30 grammes de glycérine par litre. On rince ensuite, sèche ou teint.

Procédé pour ennoblir les tissus de coton, laine, soie tussah et autres fibres analogues. F. W. Scheulen, à Unter-Barmen. — (Br. allemand 109607, du 24 octobre 1896.)

Les tissus ou filés de coton, laine ou soie tussah, débarrassés de graisse et de leur encollage ou parement, sont traités, pendant leur passage entre deux cylindres en porcelaine ou aluminium, par de l'acide nitrique à 42-47° Bé pour le coton, à 35° seulement pour la laine ou les soies sauvages. Le retrait pouvant atteindre 15 %, observé lorsqu'on traite un tissu libre par l'acide nitrique, est empêché ici par la tension sur le cylindre. Après lavage, loin d'avoir subi un retrait, le tissu s'est, au contraire, allongé de près de 5 %.

La fibre ainsi traitée possède, à l'égard des colorants et des mordants, une affinité plus marquée encore que celle que l'on constate après mercerisage. Elle possède aussi la main et le craquant de la soie.

Procédé de fabrication d'une poudre à mordancer. Addition au n° 106723. Rochen et Beeck, à Krefeld. — (Br. allemand 110785, du 6 avril 1899.)

Au lieu d'ajouter à la solution de colle de la soude calcinée, comme il est indiqué au brevet 106723, les auteurs trouvent préférable d'y incorporer de l'alun en poudre fine.

Procédé pour merceriser les fibres végétales sous tension à des températures inférieures à 0° C. J. P. Bemberg, à Œhde, près Barmen-Rittershausen. — (Br. allemand 112773, du 25 août 1896.)

Lorsqu'on mercerise au-dessous de 0° C., on peut utiliser à cet effet des lessives qui, à la température ordinaire, resteraient inefficaces. Sur cette observation est basé le procédé suivant : On imprègne, à la température ordinaire, avec une lessive relativement étendue, qui, en raison de sa faible viscosité, pénètre bien dans toutes les parties du tissu. Il ne se produit aucune contraction. Là-dessus, on passe la pièce sur des appareils où elle est soumise à un froid de quelques degrés au-dessous de 0. Le mercerisage s'effectue à ce moment ; l'action de la lessive alcaline cesse aussitôt que le tissu revient à la température ordinaire.

Procédé pour imprégner les fibres avec des substances insolubles dans l'eau et facilement fusibles comme les paraffines et autres analogues. J. Rudolf, à Géra — (Br. allemand 112943, du 9 novembre 1897.)

Le procédé a pour objet d'imperméabiliser des tissus au moyen de composés insolubles à l'eau, paraffine, stéarine, palmitine, ozokérite, cires, etc. On fond ces composés avec une quantité convenable

d'eau chaude pouvant contenir en dissolution des sels. Le mélange est mis en émulsion au moyen d'une turbine à émulsionner, du genre des outils de Haubold ou de Laval. La matière imperméabilisante est divisée à peu près comme les globules de beurre dans le lait, si finement qu'une semblable émulsion équivaut, en pratique, à une réelle dissolution. On en foularde à chaud les tissus à traiter que l'on sèche d'abord à la température ordinaire. Après évaporation de l'eau, les particules du composé imperméabilisant fondent et se répartissent dans le tissu.

Procédé pour blanchir les textiles, en particulier les déchets de laine. F. H. Oldroyd, à Niedergorpe, près Naumbourg. — (Br. anglais 16301, du 10 août 1899.)

On décoctionne pendant 15 à 20 minutes les fibres végétales ou animales dans une lessive à 3 % environ de sel de soude. Après essorage, on met en macération dans un bain d'hydrosulfite jusqu'à décoloration.

Perfectionnement au blanchiment de la laine et des lainages. J. A. J. Florin et H. L. Lagache, à Roubaix. — (Br. anglais 9044, du 29 avril 1899.)

Pour rendre à la laine chlorée sa main et sa souplesse, les auteurs passent dans un bain métallique à acide faible, acétate, tartrate, citrate, sulfocyanate de zinc, aluminium, étain, chrome ou analogue. Pour 100 kilogrammes de laine, on prendra, par exemple, 125 kilogrammes d'acétate d'aluminium dans 2500 kilogrammes d'eau.

On peut aussi employer des aluminates, zincates, stannates ou stannites des alcalis ou terres alcalines. On expose la laine ainsi traitée à l'air, où elle reprend peu à peu sa souplesse. On élimine les acides restant du chlorage, avant ou après le traitement ci-dessus décrit, par un bain alcalin faible, contenant au plus 60 grammes de cristaux de soude par kilogramme de laine traitée.

Procédé pour imprégner les fibres destinées aux pansements, à la filtration de l'air ou autres emplois hygiéniques et médicaux. F. D. Haddou, à Mellor (Derbyshire) et F. P. Lees, à Cheadle (Cheshire). — (Br. anglais 10368, du 17 mai 1899.)

La substance employée pour aseptiser les cotons à pansement est le résidu connu sous le nom de *minéroline*, des raffineries de pétrole et autres carbures analogues. On passe la fibre à imprégner entre deux cylindres, dont l'intérieur plonge dans la minéroline. On vaporise ensuite ou décoctionne simplement à l'eau.

Procédé de teinture. Fernand Dommer, à Paris. — (Br. américain 656015. — 5 février. — 14 août 1900.)

Les étoffes de soie, de coton, ramie, jute, lin, etc., sont trempées dans un bain renfermant un sel de fer et un nitroferricyanure soluble, lorsque l'étoffe est complètement immergée dans le bain, on ajoute à ce dernier un acide organique. On sèche, expose à la lumière, lave et teint.

Procédé de blanchiment par l'eau chlorée. Thomas Jespersen, à Neenah, Wis. — (Br. américain 655239. — 29 mai 1899. — 7 août 1900.)

Ce procédé consiste à électrolyser une solution aqueuse étendue d'acide chlorhydrique, à blanchir avec la solution chlorée qui se forme à l'anode, puis à renvoyer à l'électrolyse la solution dans laquelle, pendant le blanchiment, il s'est reformé de l'acide chlorhydrique.

Procédé de teinture. G. Comber Knutsford et John C. Chorley, à Warrington. — (Br. américain 655854. — 1er juin. — 14 août 1900.)

Pour teindre en « khaki » certaines étoffes, on les imprègne d'un mélange de goudron et de viscose, puis on les porte à l'ébullition dans une solution saturée de sel, lave et achève comme d'habitude.

Procédé pour enlever la teinture des fibres teintes avec toutes matières colorantes naturelles ou artificielles. L. Cassella, à Francfort s/M. — (Br. allemand 113938, du 15 novembre 1898.)

Le blanchiment des fibres s'obtient à l'aide de l'acide hydrosulfureux ou de ses sels, en particulier l'hydrosulfite acide de sodium. Les matières colorantes les plus solides, la sulfocyanine, le noir Diamant, le noir de naphtylamine ou le noir brillant, qui résistent à tous autres agents décolorants, sont détruits par ce traitement. On l'applique, en particulier, à la teinture à nouveau en nuances claires de vêtements de couleur foncée.

Procédé pour exalter le brillant des fibres mercerisées. H. Gassner, à Bludenz (Vorarlberg). — (Br. allemand 113929, du 30 mars 1898.)

Les fibres mercerisées sous tension, après avoir été lavées, détendues, sont remises à nouveau sur les cadres tenseurs et séchées à cet état. On augmente l'éclat de la fibre en renouvelant ce traitement deux ou plusieurs fois, soit qu'on relave et sèche en tension l'étoffe telle quelle, soit qu'on la blanchisse ou la teigne entre deux opérations.

Procédé pour le tannage et la teinture simultanée des peaux. Franz W. Wartenberger, à Altona. — (Br. américain 658032. — 30 septembre 1899. — 18 septembre 1900.)

Les peaux, préparées comme de coutume pour le tannage, sont soumises à l'action d'une solution faible (1/70) d'acide picrique contenant une matière colorante appropriée, puis à l'action d'une solution d'hyposulfite et d'acide chlorhydrique.

Procédé de teinture et de fixation des couleurs sur coton. T. R. Shillito, à Londres. — (Br. anglais 14458, du 13 juillet 1899.)

On augmente beaucoup la résistance au lavage des nuances noires obtenues sur coton au moyen de certains polyazoïques à teinture directe, par un traitement ultérieur en solution d'aldéhyde formique.

Soit, par exemple, le noir polyazoïque obtenu en couplant le tétrazodérivé de l'acide p-phénylènediamine $\beta_1\alpha_4$ amidonaphtol β_3 sulfonique, d'abord en liqueur acide avec la *m*-phénylènediamine et ensuite, en milieu alcalin, avec la résorcine. Le coton teint avec ce colorant est lavé, puis immergé pendant une demi-heure environ dans un bain étendu d'aldéhyde formique.

Ce procédé est applicable à d'autres matières colorantes polyazoïques, de constitution analogue.

Traitement des fibres végétales. H. E. Aykroyd, Ilkley et P. Kreis, à Bradfort. — (Br. américain 657849. — 19 décembre 1899. — 11 septembre 1900.)

Les fibres tendues sont traitées par la soude caustique puis, après élimination de l'excès de soude, par le sulfure de carbone, le sulfocarbonate qui se forme est ensuite décomposé.

ENGRAIS. — AMENDEMENTS

Procédé pour empêcher la rétrogradation du superphosphate séché à la chaleur, au moyen d'air froid envoyé sur le produit par aspiration et refoulement. Dr F. Lorenz (Dr J. Lutjens, successeur), à Hanovre. — (Br. allemand 112151, du 14 avril 1899.)

Le superphosphate desséché, tel que le donnent les procédés actuels, est très chaud, au sortir des appareils de dessiccation. On l'entasse, en général, à cet état, et dans ces amas, la chaleur se dissipe très lentement. Or, le superphosphate chaud a tendance à se réagglomérer en blocs, qu'il faudra plus tard broyer à nouveau ; il subit, de plus, une rétrogradation marquée, c'est-à-dire qu'une partie du phosphate devenu soluble repasse à l'état insoluble, ce qui constitue une perte sèche pour le fabricant.

Pour éviter ce double inconvénient, il suffit de refroidir complètement le superphosphate avant de le magasiner. On y arrive, en y injectant de l'air froid ou en forçant l'air, par aspiration, à traverser le produit.

Procédé de préparation d'engrais à l'aide de résidus industriels. A. Wenck, à Magdebourg. — (Br. allemand 111247, du 28 février 1899.)

On étend d'eau des déchets industriels azotés, comme les vinasses de betterave, des poudrettes obtenues par traitement des matières fécales, etc., de manière à ce que leur alcalinité atteigne environ 0,02 % en soude avec une teneur en azote d'à peu près 3 %. Après stérilisation (?) on ajoute un lieu de terre végétale, riche en humus, et de la craie. Au bout de quelques semaines, on constate que la masse est riche en bactéries où dominent surtout les espèces nitrifiantes. On propage celles-ci toujours sur le même terrain de culture, toutefois sans addition de terre végétale. Le liquide est séparé d'avec les matières solides et exposé, en vases plats, à des températures d'environ 38° C. On obtient ainsi un résidu contenant des spores de bactéries nitrifiantes que l'on mélange à des matières fertilisantes sèches.

Lorsque l'engrais ainsi obtenu est épandu dans le sol, les spores germent au contact de la terre humide et commencent leur travail nitrifiant.

Procédé pour augmenter la facilité d'assimilation de l'acide phosphorique des os. W. Jussen et Dr N. Dorsch, à Darmstadt. — (Br. allemand 114397, du 3 juin 1899.)

Les os simplement pulvérisés abandonnent au sol l'acide phosphorique qu'ils contiennent avec une extrême lenteur. Ce phénomène serait dû à la décomposition des constituants organiques de l'os, dont l'ammoniaque empêche le phosphate de se solubiliser sous l'influence de l'acide carbonique. On remédie à cela en ajoutant à la poudre d'os un sel comme la carnallite, la kainite, la sylvinite, etc. ; en un mot, un sel ou mélange de sels de l'exploitation de Stassfurt. On emploie parties égales de poudre d'os et de sel potassique, ajoute assez d'eau pour pouvoir malaxer facilement le tout et, après 2-3 heures de contact, sèche, puis pulvérise la masse.

Procédé de fabrication d'un engrais riche en phosphore avec production simultanée d'une fonte phosphoreuse. A. J. L. af Forselles, Christiania. — (Br. suédois 11157, du 27 mars 1899.) (*Chem. Ztg.*)

Dans un four à reverbère, on chauffe un mélange de charbon, de débris de ferraille, d'un fondant si nécessaire et d'un minéral phosphoré comme l'apatite, les phosphorites ou autres analogues. La scorie, riche en acide phosphorique assimilable, est employée directement comme engrais. Quant à la fonte très phosphoreuse obtenue, on la soumet à un procédé de déphosphoration basique qui la rend utilisable en produisant encore des scories phosphoriques, tel le bessemer basique ou le procédé Martin.

Procédé d'épuration des eaux, en particulier des eaux riches en matières organiques. F. Fischer, à Worms. — (Br. allemand 114280, du 8 septembre 1898.)

L'eau à épurer est traitée par le fer métallique au contact de l'air ; on la fait ruisseler, par exemple, sur des murs de fagots avec lits de tournure de fer. D'autre part, on prépare une liqueur épurante en faisant agir de l'acide chlorhydrique sur un mélange d'oxyde de fer, d'argile et de chaux ou de calcaire. Cette liqueur est ajoutée en proportion convenable à l'eau aérée. Les composés dissous sont insolubilisés et entraînés en même temps que les matières en suspension.

Perfectionnement aux procédés de purification et de stérilisation des eaux. Siemens et Halske, à Berlin. — (Br. anglais 16066, du 5 août 1899.)

L'épuration de l'eau par l'ozone est plus active et plus efficace lorsqu'on opère en présence de fer ou de composés ferrugineux. Ce procédé permet de débarrasser l'eau des substances organiques dissoutes et de toutes bactéries et germes.

Procédé de solubilisation des phosphates. Dr G. Schrœder, à Hagen (Westphalie), P. Fernandez-Krug et W. Hampe, à Berlin. — (Br. allemand 114682, du 13 octobre 1898.)

Le phosphate brut est mélangé avec des matériaux siliciques naturels comme le granit, le basalte, le porphyre et des substances basiques, en particulier des calcaires. On prendra, par exemple :

Phosphate riche	40 à 50 parties
Roche silicique	37 à 50 »
Calcaire	10 à 22 »

Les substances, convenablement pulvérisées et mélangées, sont exposées à haute température. Il se forme des silicates facilement fusibles, qui dissolvent le phosphate et le divisent à l'extrême. C'est une sorte de porcelaine de Darcet. Le produit de la fonte est étonné à l'eau froide et pulvérisé. On peut l'employer à cet état ou en faire du superphosphate par l'action d'un acide.

Procédé de purification de l'eau, d'amélioration et de pasteurisation des liquides fermentés et des boissons, de raffinage des parfums, etc., J. H. Lavollay et Gustave E. Bourgoin, à Paris. — (Br. américain 666533-666535. — 10 juillet 1900. — 22 janvier 1901.)

Ce procédé, qui paraît s'appliquer aux liquides les plus variés, consiste à mettre en suspension dans le liquide à traiter — eau, boisson, liquide fermenté ou parfum — un manganate alcalino-terreux en poudre et à faire passer simultanément dans ce liquide un courant électrique.

BREVETS DIVERS

Procédé de préparation de graisses lubrifiantes au moyen du suint. G. M. Eichmuller et D. Hœpfner, à Munich. — (Br. allemand 110797, du 20 janvier 1899.)

Les lubrifiants préparés au moyen de lanoline saponifiée et d'huiles minérales ne sont pas d'un bon usage pour le graissage des voitures lourdes, parce qu'ils coulent trop facilement et se résinifient en devenant gluants. On obtient des préparations excellentes en saponifiant à chaud la graisse de laine par une lessive de potasse et incorporant, par malaxage, une solution de polysulfure, puis de l'huile minérale jusqu'à ce que l'on ait la consistance de graisse ferme voulue.

Colle pour matériaux divers. M. Baum et C. Gumprecht, à Breslau. — (Br. allemand 109666, du 9 août 1898.)

Se compose d'une solution de silicate de soude additionnée d'un peu de talc, de soude caustique et de borax.

Procédé de préparation d'une masse pour phonographes. The american Graphophone Company-Washington. — (Br. allemand 109972, du 28 avril 1898.)

Dans un malaxeur convenable, on ajoute à de la soude caustique chaude contenant un peu d'aluminate, assez d'acide stéarique pour que 40 % environ de l'acide soient saponifiés. Au stéarate acide ainsi obtenu, on mélange de la paraffine, de l'ozokérite ou autre composé analogue. On sèche la masse à chaud, puis la coule, on moule en forme convenable et refroidit rapidement.

Nouveau procédé de graissage des organes de machines. M. Smetana, à Wygoda (Galicie orientale). — (Br allemand 111484, du 5 avril 1899.)

Au lieu d'employer, comme on le fait souvent, des émulsions savonneuses de corps gras obtenus par saponification partielle préalable d'huiles ou de graisses saponifiables, mélangés ou non à des huiles minérales, vaselines ou autres analogues, l'auteur produit l'émulsion seulement sur l'organe même à lubrifier. A cet effet, il fait arriver séparément les substances à émulsionner et la lessive caustique. On emploiera, par exemple, de la soude caustique à 3-5 % et des mélanges de 5-10 % d'huile de lin avec 95-90 % d'huile minérale.

Procéde de fabrication de creusets en graphite ou autres pour la fonte des métaux ou autres. A. Piat, à Paris. — (Br. allemand 109788, du 16 novembre 1898.)

Au lieu de constituer ses creusets d'une seule pièce creusée au gabarit voulu, l'auteur les compose d'une série de pièces annulaires se superposant les unes aux autres sur un fond formant cubilot; le tout est maintenu par des montants extérieurs s'encastrant dans des rainures; on a, de cette façon, des creusets réparables.

Procédé de fabrication d'une masse difficilement fusible à l'aide de l'asphalte. Vereinigte Electricitates Actiengesellschaft, à Vienne — (Br. allemand 110302.)

Il s'agit d'une masse qui, dans bien des applications, peut remplacer comme isolant l'ébonite ou caoutchouc durci. On l'obtient en chauffant de l'asphalte et interrompant la distillation avant carbonisation du brai. En opérant ainsi avec de l'asphalte ordinaire, par exemple avec de l'asphalte de la Trinité, on obtient des masses plus ou moins plastiques à chaud ; si l'on élimine environ 10 % de substances volatiles, le produit fond vers 180° C.

Procédé pour régénérer et utiliser les gélatines glycérinées hors de service des rouleaux d'imprimerie, polygraphes ou autres applications analogues. F. H. Jobbins, à New-York. — (Br. allemand 111914, du 24 décembre 1898.)

Les compositions employées à garnir les rouleaux d'imprimerie se préparent, en général, avec de la colle-gélatine, de la glycérine et une substance sucrée, glucose, sucre, mélasse ou analogue. On régénère ces produits en traitant la masse divisée par de l'eau froide contenant un peu d'alun ou de sulfate de fer pour empêcher qu'il se dissolve de la gélatine. Les composés solubles, glycérine, sucre, sels diffusent : on les sépare au filtre-presse d'avec le résidu gonflé de gélatine.

Pour séparer la glycérine, on met à fermenter le liquide; après avoir distillé l'alcool formé, on évapore et purifie la glycérine par un des moyens connus.

Quant à la gélatine, on peut, suivant qualité, la transformer en colle de menuisier ou en constituer un engrais azoté.

Procédé pour remplir des récipients d'acide carbonique liquide. Dr W. Raydt et A. Raydt, à Stuttgart. — Br. allemand 110348, du 10 juillet 1898.)

Pour passer l'acide carbonique d'un grand récipient dans d'autres récipients plus petits, ces derniers ayant été préalablement remplis d'acide carbonique gazeux, on relie le petit réservoir à la partie supérieure du grand. Par le fond du grand réservoir, on pompe un liquide plus lourd que l'anhydride carbonique liquide pour déplacer ce dernier. L'eau, sous une pression suffisante, remplit parfaitement cet office.

Appareil pour l'étude de la viciation de l'air par des gaz comme le grisou ou autres analogues. J. A. Pabst, à Charenton. — (Br. allemand 109114, du 11 décembre 1898.)

Transformation de l'indicateur de grisou en un instrument très sensible, indépendant de la température extérieure. Signalé à l'attention des intéressés.

Procédé pour achever l'évaporation de solutions concentrées de composés que l'on veut isoler sous forme solide. J. Kunstler, à Obersedlitz, près Aussig-sur-Elbe. — (Br. anglais 6127, du 21 mars 1899.)

Ayant des solutions concentrées de composés difficiles à obtenir à l'état sec, au lieu d'en poursuivre l'évaporation au delà d'une consistance sirupeuse, on porte ces liqueurs épaisses à une haute température sous pression; puis, subitement, on les envoie en mince filet à l'air. Le reste de la dissolution s'évapore, tandis que le produit solide retombe à l'état de poudre fine. Ce procédé est applicable, en particulier, à la préparation de poudres de savon.

Procédé pour réagglomérer les débris de corne en une masse homogène. J. G. Bierich, à Menkenhof, près Lievenhof, Russie. — (Br. anglais 6402, du 24 mars 1899.)

Les débris, râpures, limailles, etc., de corne sont chauffés à l'abri de l'air sous une pression atteignant au moins 200 atmosphères. Ils se reforment alors en une masse homogène pouvant être travaillée comme la corne. En ajoutant de petites proportions d'huiles ou de glycérine, la masse obtenue est plus molle et se travaille plus facilement pour certains usages.

Préparation pour enduire les parties polies des machines. C. C. Jensen, à Aalborg. — (Br. danois 3387, du 28 janvier 1899.) (*Chem. Ztg.*)

On malaxe à chaud le mélange des substances suivantes :

Blanc de zinc	30 kilogrammes
Noir de fumée	2 »
Suif	7 »
Vaseline	1 »
Huile de bois (Wood-oil)	3 »
Vernis à l'huile de lin	1 litre

Après avoir cuit (?) ce mélange durant un quart d'heure, on laisse refroidir et ajoute :

Benzine	1/2 litre
Essence de térébenthine	1/4 »

Cette composition sert à enduire (galipoter) les organes de machines en fer poli. Elle offre, sur les préparations habituelles, l'avantage de pouvoir être enlevée par simple friction avec un paquet d'étoupes, sans emploi d'un solvant.

Procédé pour rendre incombustibles les corps organiques comme des tissus, bois, papiers, au moyen de molybdate de sodium. Chemische Fabrik Altherzberg « Alwin Nieske », à Dresde. — (Br. allemand 114024, du 24 octobre 1899.)

A l'instar du tungstate de sodium, qui a été proposé et employé dans le même but, le molybdate rend incombustibles les papiers, étoffes, etc., qui en ont été imprégnés. On l'applique en solution à 10 $^0/_0$ environ, soit au pinceau, soit au pulvérisateur, ou bien on plonge dans la solution les objets à protéger.

Procédé de préparation de matériaux réfractaires. Alexandre Imschenetzky, à Saint-Pétersbourg. — (Br. américain 691223. — 17 septembre 1898. — 22 août 1899.)

On plonge dans une solution renfermant de la silice en suspension ou à l'état dissous des objets en asbeste, on traite ensuite par le bicarbonate de sodium, qui précipite, à l'état colloïdal, la silice dissoute.

Oxydant pour batteries électriques. Leonard Paget, à New-York. — (Br. américain 643805. — 8 juillet 1897. — 22 août 1899.)

On prépare des électrodes positives en plongeant une masse de plomb, de forme appropriée, dans un électrolyte essentiellement formé de peroxyde de chlore dissous dans de l'acide sulfurique concentré, additionné ou non d'un sel de magnésium, on fait alors passer un courant électrique sous une différence de potentiel d'environ 3 volts et en se servant également de plomb comme cathode.

Perfectionnement au procédé de fabrication de combinaisons de l'albumine et de l'ichthyol. L. O. Helmers, à Hambourg. — (Br. anglais 14388, du 12 juillet 1899.)

Le présent procédé constitue un perfectionnement à la préparation de combinaisons d'ichthyol et d'albumine, décrite dans le brevet anglais 11344 de 1897. Sous le nom d'ichthyol ou d'acide ichthyolsulfonique, on entend ici les composés formés par l'action de l'acide sulfurique sur les pétroles, les

huiles de poissons et autres analogues. On mélange à la température ordinaire une solution d'albumine avec un semblable dérivé sulfonique et ajoute un sel alcalin, par exemple, du chlorure d'ammonium. Il se produit un précipité soluble à nouveau dans l'eau pure, mais devenant insoluble lorsqu'on le chauffe avec un excès du sel alcalin. Si l'on remplace ce dernier par un sel alcalino-terreux ou métallique, on obtient, directement à froid, un précipité insoluble. Ces composés sont inodores et presque sans saveur.

Procédé de désinfection au moyen de vapeurs de formaldéhyde. Société Marseillaise d'hygiène publique et de désinfection, Marseille. — (Br. allemand 114274, du 27 avril 1899.)

On traite les objets à désinfecter par un mélange de vapeurs de formaldéhyde et d'essence de moutarde. Cette dernière facilite la pénétration des vapeurs dans les objets à base de matières azotées, tapis, lainages, etc., en diminuant l'action coagulante de l'aldéhyde formique.

Procédé de désinfection de poils d'animaux au moyen des vapeurs de l'acide pyroligneux. G. Frank, à Wiesbaden. — (Br. allemand 114275, du 28 avril 1899.)

On obtient une complète désinfection des cheveux, poils, etc., en les soumettant dans un vase clos à l'action des vapeurs dégagées de l'acide pyroligneux à une température de 90-95°. Toutes les bactéries et les spores sont anéanties, sans que la substance elle-même souffre en aucune façon.

Procédé de désinfection de poils, etc., au moyen de vapeurs de têtes de rectification d'alcool. G. Frank, à Wiesbaden. — (Br. allemand 114495, du 20 septembre 1899).

Les têtes de rectification d'alcool, formées principalement par un mélange d'aldéhyde et d'alcool, constituent un excellent désinfectant pour les cheveux, poils et autres matières analogues. On les emploie en vapeurs à la température de l'ébullition. Les matériaux traités sont dégraissés et aseptisés sans que leur résistance soit diminuée.

Procédé de préparation de ciments de caséine. A. Wenck, à Magdebourg. — (Br. allemand 116355, du 19 octobre 1899.)

L'émulsion de caséine, rendue légèrement alcaline, est chauffée pendant quelques heures vers 60° C. On ajoute alors les constituants habituels de ces sortes de mastics, chaux et silicate, et, pour augmenter l'adhésivité et l'insolabilité du produit, on peut y délayer aussi des substances tanniques.

Procédé pour obtenir des composés de gélatine insolubles. Chemische fabrik auf actien « anciennement » E. Schering, à Berlin. — (Br allemand 116446, du 15 mars 1895.)

Au lieu de l'aldéhyde formique employée dans le même but, suivant le brevet allemand 104365, on fait agir ici sur la gélatine d'autres aldéhydes, comme l'aldéhyde acétique, l'aldéhyde propionique, benzoïque, crotonique (acroléine). Les meilleurs résultats s'obtiennent avec l'aldéhyde acétique et l'acroléine.

Dispositif pour l'évaporation de solutions salines et l'extraction des composés solides en dissolution. W. Mather, à Manchester. — (Br. allemand 114835, du 1er juillet 1899.)

Dans l'auget chauffé, contenant la solution à évaporer, on plonge la partie inférieure d'un cylindre métallique chauffé par circulation intérieure de vapeur. La surface de ce cylindre entraîne, en tournant, une légère couche de dissolution qui se concentre rapidement à l'air. Lorsque la liqueur est à peu près saturée, la couche liquide abandonne, sur la surface du tambour, un mince enduit solide. Un second cylindre extérieur, tournant en sens inverse du premier, est amené au contact et enlève au fur et à mesure la croute solide qui achève de se concréter contre la paroi froide de ce second cylindre et qu'on détache au moyen d'une râclette et de brosses.

Procédé pour purifier l'extrait de saponine de l'écorce de quillaya. Fabrik chemischer Praparate du Dr R Sthamer, à Hambourg. — (Br. allemand 116591, du 8 mai 1900.)

On ajoute à l'extrait d'écorce de quillaya coloré et contenant diverses impuretés organiques, une proportion convenable d'aldéhyde formique et une trace d'acide sulfurique qui favorise la précipitation. On filtre et évapore à sec, dans le vide, en agitant continuellement. La saponine sèche pulvérisée est d'un gris légèrement jaunâtre. Elle provoque l'éternuement; elle se dissout facilement dans l'eau et ses solutions donnent, à l'agitation, une mousse blanche, dense et persistante.

Procédé pour la préservation du bois. Geory F. Lebioda, à Boulogne. — (Br. américain 660756. 14 novembre 1899. — 27 août 1900.)

Les bois sont imprégnés d'une solution aqueuse de formaldéhyde et de gélose (agar-agar).

MÉTALLURGIE. — MÉTAUX

Procédé pour séparer l'or des minerais qui contiennent en même temps de l'arsenic, de l'antimoine et du tellure. J. Diether, à Niederlahnstein et M. Merz, à Call. — (Br. allemand 113145, du 2 novembre 1898.)

Dans beaucoup de minerais pyriteux contenant l'or associé à de l'arsenic, de l'antimoine ou du tellure, il est difficile et coûteux d'extraire le métal précieux par les réactifs habituels, chlore, cyanure ou par amalgamation. Le procédé le plus répandu pour l'attaque de ces minerais consiste à les fondre, avec du sulfure alcalin et du soufre, à des températures allant du rouge sombre au rouge vif. On reprend par l'eau froide qui extrait les sulfures d'arsenic, antimoine, etc., à l'état de sulfo-sels mais, en même temps, emporte une certaine proportion d'or à l'état de dissolution colloïdale. Pour déterminer la précipitation de ce métal en même temps que celle du sulfure de fer, également colloïdal, qui communique à la liqueur une teinte foncée, on y dissout du soufre jusqu'à saturation. Le précipité noir

formé tombe au fond, tandis que la liqueur surnageante jaune clair, limpide, est éliminée ou traitée, s'il y a lieu, pour les métalloïdes qu'elle contient.

L'or est extrait du précipité par les méthodes connues.

Procédé pour séparer l'or des minerais contenant en même temps de l'arsenic, de l'antimoine et du tellure, consistant à les attaquer par du sulfure alcalin et du soufre. J. Diether, à Niederlahnstein et M Merz, à Call, i. d. Eifel. — (Br. allemand 113711, du 10 décembre 1898.)

On attaque les minerais de pyrites aurifères contenant du tellure, de l'arsenic, de l'antimoine, par du soufre et du sulfure alcalin. Voir brevet 113145 ci-dessus. Le produit de la fusion est étonné par contact d'un peu d'eau froide où il se délite. On abandonne la solution obtenue à elle-même jusqu'à ce qu'elle se soit coagulée spontanément, ce qui se produit, en général, après 24-36 heures. La gelée, envoyée dans un filtre-presse, se scinde nettement, laissant dans les plateaux de l'appareil un mélange d'or et de sulfure de fer, tandis que la liqueur ne contient pas trace de métal précieux. La gélatinisation peut être activée par agitation avec une petite quantité de soufre.

Procédé et appareil pour l'extraction des métaux précieux de leurs minerais. F. B. Aspinall et E. C. Ekstromer, à Clerkenwell. — (Br. allemand 112184, du 24 décembre 1898.)

Le minerai en poudre fine, sèche, est soumis à l'action de vapeurs mercurielles dans un appareil malaxeur rotatif. Les vapeurs de mercure sont amenées par un courant d'air chaud. On passe ensuite le produit dans un récipient spécial pour ressuer, sous forme de petites sphères ou gouttelettes, l'amalgame que l'on sépare du poussier de minerai épuisé au moyen d'un tamis à vent.

Procédé de préparation de métaux ou d'alliages de métaux peu fusibles. Dr G. Dœllner, à Rixdorf, près Berlin. — (Br. allemand 113037, du 10 février 1897.)

Le procédé de réduction des métaux peu fusibles, consistant à mélanger les oxydes ou sulfures avec de l'aluminium ou du magnésium et à mettre le feu en un point de la masse [1], réussit également bien lorsque l'on remplace les métaux légers par leurs carbures. La réaction se produit exactement de même ; l'inflammation, déterminée en un point du mélange par une amorce, une résistance électrique ou par le dard d'un chalumeau, se propage à travers toute la masse, mettant en liberté le métal lourd ou l'alliage que l'on veut produire. Soit, par exemple, à obtenir l'alliage ferrobore : on mélange de l'oxyde de fer, de l'acide borique et du carbure de calcium en proportions convenables. Dans la masse, contenue dans un creuset, on noie une amorce formée d'aluminium et de peroxyde de baryum comprimés et l'on enflamme à l'aide d'un ruban de magnésium.

Procédé pour augmenter les qualités mécaniques de l'aluminium. Deutsche magnalium Gesellschaft, à Berlin. — (Br. allemand 113935, du 7 mars 1899.)

On sait que l'aluminium se travaille mal aux outils coupants, cisailles, et à la lime qu'il graisse. Il a été signalé que les alliages d'aluminium et de magnésium jouissent d'une réelle supériorité à ce point de vue sur l'aluminium pur ; mais ils sont moins malléables et ductiles. Les auteurs ont observé que si l'on allie l'aluminium à 2-10 °/₀ de magnésium, la fonte obtenue se distingue à peine de l'aluminium ; mais que l'on vienne à passer plusieurs fois cet alliage au laminoir, en le réchauffant à chaque fois vers 400-500°, on modifie ses propriétés. L'alliage laminé se coupe et se lime bien, comme s'il était beaucoup plus chargé de magnésium ; il a gardé, d'autre part, la ductilité, la malléabilité de l'aluminium pur.

Perfectionnement à l'extraction des métaux précieux. Golden Link Consolidated Gold-Mines-London et H. J. Phillips, à Westminster. — (Br. anglais 11542, du 2 juin 1899.)

Le procédé est applicable aux minerais qui, à côté du métal précieux, contiennent des sulfures, de l'arsenic, du tellure et autres impuretés analogues. Le minerai, finement broyé, est soumis, en vase clos et chauffé, à l'action du trichlorure de soufre. Ce réactif peut être ajouté en nature dans l'appareil de traitement à agitateur ou développé, soit dans l'appareil même, soit dans un récipient accessoire d'où on l'envoie en vapeurs au contact du minerai. Les métaux, l'arsenic, le sélénium, le tellure, etc., sont transformés en chlorures en même temps que l'or. On extrait à l'eau et précipite le métal précieux par les méthodes connues.

Perfectionnement à l'extraction de l'or et d'autres métaux des minerais. E. H. Sturge, à Londres. — (Br. anglais 10756, du 23 mai 1899.)

Les concentrates, tailings et les boues aurifères sont traités par un agent chlorurant. On emploie le chlorure de chaux, dont le chlore actif est mis en liberté par un sel acide, tel un alun, du sulfate d'aluminium, de fer au minimum, de peroxyde de fer ou d'un autre oxyde métallique analogue ; on peut aussi faire usage d'un persulfate. Les lessives chlorurées obtenues sont traitées par les moyens connus pour séparer l'or.

Procédé de traitement des minerais d'or et d'argent. H. Hirsching, à Salt Lake City-Utah, représentant The Mineral Union Limited.

Ce procédé peut se résumer en ceci : Traiter les minerais pulvérisés par une solution ammoniacale qui dissout le cuivre. Quant à l'or et l'argent, il n'en est pas question ailleurs que dans le titre.

Procédé de traitement des minerais et tailings. E. H. Dickie et J. Kane, à Bodie, Col.

La solution de cyanure qui doit être employée à la lixiviation est additionnée d'acétate de calcium, de telle sorte qu'il y ait 5 parties de cyanure pour 1 d'acétate.

---

(1) Voir brevets 96317 et 112586.

Procédé de traitement des minerais complexes renfermant du zinc, du cuivre, du plomb, etc. Guy de Bechi, à Paris. — (Br. américain 656497. — 1er mai 1899. — 21 août 1900.)

Les minerais sont grillés en présence d'air et de vapeurs, les gaz sulfureux et sulfuriques produits sont envoyés sur du chlorure de sodium, de façon à former des vapeurs d'acide chlorhydrique que l'on condense. Dans ces eaux de condensation, ainsi que dans le minerai grillé, on élimine les sulfites par un traitement au chlorure de calcium ; les minerais sont ensuite lixiviés au moyen de cette solution chlorhydrique épurée et dans la solution des chlorures métalliques formés on précipite les oxydes par addition de chaux ou d'alcalis.

Procédé d'extraction du bismuth de ses minerais. John Ranald, à Londres. — (Br. américain 657030. — 2 octobre 1899. — 28 août 1900.)

Les minerais renfermant des oxydes ou un mélange d'oxydes et de sulfure de bismuth sont traités par une solution bouillante de chlorure ferrique, le bismuth est ensuite précipité de la solution par le fer et le chlorure ferreux transformé par oxydation en chlorure ferrique.

Nouvel alliage. Emma Guild, à Berlin. — (Br. américain 652514. — 11 septembre 1899. — 26 juin 1900.)

Cet alliage est formé de cuivre, zinc, étain, bismuth, plomb, acide silicique et phosphore.

Nouvel alliage et procédé de fabrication. R. C. Carpenter, à Ithaca, N.-Y. — 30 mars. — 3 juillet 1900.)

Cet alliage se compose de 50 parties d'aluminium, 25 parties d'étain et 25 parties de zinc. L'aluminium est ajouté à l'étain fondu, puis on abaisse la température et ajoute le zinc.

Procédé de préparation d'une substance destinée à augmenter la dureté du fer ou de l'acier. R. C. Baker, à Londres. — (Br. américain 652877. — 24 février. — 3 juillet 1900.)

On obtient à la fois un mélange de carbure et de borure pouvant être employé au durcissement du fer et de l'acier, en soumettant à une température suffisante un mélange de borate de calcium, de charbon et d'une substance renfermant le métal dont on désire le carbure.

Nouveau métal antifriction. The Ajax Metal Co, à Philadelphie. — (Br. américain 655402. — 7 mars. — 7 août 1900.)

Cet alliage est formé de moins de 7 % d'étain, plus de 20 % de plomb et le reste de cuivre.

Procédé électrolytique pour l'extraction du zinc de ses minerais. W. Strzoda, à Falenze, Allem. — (Br. américain 656305. — 20 janvier 1899. — 21 août 1900.)

Le minerai pulvérisé est envoyé dans un bac à électrolyse renfermant une solution alcaline susceptible de former des zincates alcalins, on électrolyse ensuite ; à la cathode, le zinc et le métal alcalins se déposent. Ce dernier réagit sur l'eau pour reformer la solution alcaline initiale.

Procédé pour déplacer l'argent de ses sels haloïdes. Dr R. Escales, à Munich. — (Br. allemand 115014, du 21 juillet 1899.)

L'auteur a constaté que l'aluminium convenablement divisé agit sur le chlorure d'argent sec pour former du chlorure d'aluminium avec mise en liberté de l'argent, suivant l'équation :

$$3\,AgCl + Al = 3\,Ag + AlCl^3.$$

On emploie, soit de la limaille d'aluminium, soit de la limaille de bronze d'aluminium ; il convient d'opérer avec un excès de métal réducteur ou avec un agent de dilution, qui modère la réaction presque explosive lorsqu'on emploie les réactifs en proportions juste équivalentes. Le chlorure d'aluminium formé sublime et se condense dans les parties froides de l'appareil. Pour purifier l'argent déplacé, on le soumet à la coupellation, l'excès d'aluminium passant dans la scorie.

Procédé pour recouvrir l'aluminium de dépôts galvaniques d'autres métaux. Edouard Mies, à Rudesheim. — (Br. allemand 113816, du 16 décembre 1898.)

Le décapage s'effectue dans un bain bouillant de phosphate de sodium acidulé d'acide sulfurique et additionné de sulfate de magnésie. L'immersion dure 5 minutes environ. Après quoi, on rince à l'eau et plonge l'objet dans le bain galvanique de cuivre, zinc, étain, etc., monté à l'habitude. Le décapage a modifié physiquement la surface de l'aluminium sur laquelle se fixent solidement les dépôts galvaniques.

Procédé pour étonner les minerais. « K. Miller ore reduction syndicate » Limited, Londres. — (Br. allemand 115124, du 22 novembre 1899.)

On ajoute au bain froid, dans lequel on étonne le minerai chauffé à blanc, un alcali caustique ou carbonaté et un composé comme le permanganate de potassium, le bioxyde de sodium ou l'eau oxygénée dégageant facilement de l'oxygène. Celui-ci contribue à diviser le minerai. Ce procédé est particulièrement applicable aux minerais d'or et d'étain.

Procédé et appareil pour la réduction de minerais. « Ferrum » Société anonyme, à Berlin. — (Br. allemand 114999, du 21 février 1900.)

Au centre d'un four, de forme annulaire, est disposé un tube cylindrique vertical recevant le mélange de minerai et de charbon à réduire, dont l'extrémité supérieure émerge au-dessus du système pour être alimenté de période en période, le métal réduit pouvant être recueilli à l'autre extrémité, qu'on débouche de temps à autre. Une série de tubes parallèles, disposés autour du premier, sont chargés de charbon et l'oxyde de carbone qui s'y produit est envoyé par un jeu de pompes dans le tube de réduction par l'intermédiaire de tubes latéraux, convenablement disposés ; après avoir passé sur le minerai rouge, les gaz circulent dans les tubes opposés aux premiers, où ils se régénèrent et d'où ils

passent dans un réservoir extérieur ; au bout de quelque temps, le réservoir gazomètre extérieur étant plein, on renverse la circulation et les mêmes gaz circulent en sens inverse. C'est ce mouvement de va et vient des mêmes gaz réducteurs, passant sur le minerai et se régénérant ensuite, qui constitue la nouveauté du procédé.

Procédé d'amalgamation. L. Lagarrigue, à Paris. — (Br. allemand 115013, du 4 juin 1899.)
Le minerai, convenablement fragmenté, est passé dans le bain de mercure entre deux tabliers sans fin, mus par des systèmes de rouleaux accouplés deux à deux. Le tablier plonge à une profondeur suffisante pour que la pression exercée par le mercure atteigne une ou plusieurs atmosphères, ce qui facilite l'amalgamation.

Procédé de refonte des tournures de fer et autres déchets analogues. C. Casper, à Stuttgart, et J. G. Mailænder, à Cannstatt. — (Br. allemand 115069, du 28 juin 1899.)
La tournure, triée d'avec les débris d'autres métaux étrangers, est passée au bocard, tamisée, mélangée de ferrosilicium et foulée, après adjonction d'une quantité convenable de goudron ou d'un autre liant analogue, dans des formes en fer où on calcine fortement Les blocs chauds sont directement envoyés, au sortir des récipients, dans le four à coupole où l'on fond le métal pour la coulée.

Perfectionnement au traitement des minerais sulfurés, en particulier des minerais de plomb argentifère zinciques. J. Swinburne et E. A. Ashcroft, à Londres. — (Br. anglais 14278, du 11 juillet 1899.)
Le minerai de Broken-Hill (plomb-zinc-argent sulfurés), ou tous autres minerais sulfurés de fer, cuivre, nickel, cobalt, antimoine, est broyé et mis en suspension dans un bain fondu de chlorures, en particulier chlorure de zinc, mélangé ou non de chlorure alcalin ; en même temps, on dirige dans la masse du chlore. Les métaux du minerai passent à l'état de chlorures, tandis que leur soufre mis en liberté se dégage et peut être recueilli ou utilisé. Lorsque la réaction a commencé dans le convertisseur, la chaleur qu'elle dégage suffit à entretenir la masse en fusion.
Le bain de chlorure est lessivé et soumis à l'électrolyse fractionnée qui sépare du plomb d'œuvre, du zinc, etc., et régénère le chlore pour l'attaque d'une nouvelle charge. Il est avantageux, avant l'électrolyse, de séparer, par oxydation à l'air, le fer et le manganèse de la liqueur.

Perfectionnement au traitement des minerais complexes de zinc et de plomb. G. de Bechi, Paris, et « General metal reduction C° », Londres. — (Br. anglais 17057, du 22 août 1899.)
Le minerai pulvérisé est mélangé avec un chlorure alcalin ou alcalino-terreux, empâté avec du goudron ou un autre liant approprié et formé en blocs par compression. On chauffe, de préférence, dans un four à coupole, dont la partie supérieure conserve une atmosphère oxydante. On recueille dans des chambres de condensation les vapeur zinciques qui se dégagent, tandis que le plomb réduit se rassemble avec l'argent du minerai.

Procédé de traitement des minerais de tellure. Casimir J. Head et Roland C. Wild, à Londres. — (Br américains 659670 et 660013. — 8 mai. — 16 octobre 1900.)
En vue de faciliter l'extraction ultérieure de l'or et d'isoler le tellure des minerais renfermant, à la fois, du tellure et de l'or, on traite les minerais broyés par une solution de soude ou de potasse caustique ou carbonatée, renfermant à peu près 5 $^0/_0$ d'alcali ; après une digestion de 2 à 6 heures, on soutire la solution, on l'acidifie et en précipite le tellure par addition de protochlorure d'étain

Procédé pour durcir et tremper le cuivre, l'or et l'argent. Daniel E. Conner et Orville Bayby, à Covington, Ky.
Les métaux autres que le fer peuvent être trempés par un refroidissement à — 50° F., et un chauffage rapide à au moins 1000° F.

Alliage d'aluminium. Ludwig Mach, à Berlin. — (Br. américain 662952. — 8 août. — 4 décembre 1900.)
A 100 parties d'aluminium fondu, on ajoute de 2 à 10 parties de magnésium et on refroidit rapidement le mélange.

Séparation de l'étain des résidus de fer-blanc. H. W. Hemingway, à Londres. — (Br. américain 663024. — 7 mai. — 4 décembre 1900.)
On traite le fer blanc par une solution de persulfate de fer et on ajoute du fer jusqu'à ce que le persulfate soit transformé en protosulfite, l'étain est alors recueilli sous forme de précipité.

Procédé d'obtention de solutions de chlorure de zinc. Carl Hœpfner, à Francfort-s.-M. — (Br. américain 663759. — 18 novembre 1897. — 11 décembre 1900.)
L'oxyde de zinc ou un sel insoluble de zinc est traité en présence d'eau par l'acide sulfureux, de façon à former un bisulfite soluble, que l'on décompose ensuite pour obtenir un sulfite neutre insoluble. Ce sulfite est mélangé avec son équivalent de chlorure de sodium ou de potassium, puis soumis à l'action de l'air et de la chaleur, en présence d'oxyde de fer, par exemple, de façon à transformer le sulfite en sulfate. Le chlorure de zinc formé est dissous dans très peu d'eau, afin de laisser indissous la plus grande partie du sulfate alcalin.

Procédé de désagrégation des minerais. Karl Miller ore reduction Syndicate, à Londres. — (Br. américain 664488. — 27 novembre 1899. — 25 décembre 1900.)
Les minerais, chauffés au rouge, sont plongés dans une solution renfermant des quantités égales de carbonate de sodium et de soude caustique et 1/2 $^0/_0$ de peroxyde d'hydrogène, le bain doit marquer 15° Bé.

Traitement des minerais d'or et d'argent en vue de l'extraction de ses métaux. John C. Kessler, Christian Wahl et W. Priester, à Milwaukee Wis. — (Br. américain 665105. — 23 juillet 1898. — 1er janvier 1901.)

Les minerais sont traités par une solution renfermant, pour 1 000 parties d'eau : cyanure jaune de potassium, 2,5 ; cyanure alcalin, 2,5 et permanganate de potasse, 0,1.

Quand les métaux précieux sont entrés en solution, on filtre et traite par une solution d'un sel de plomb soluble, qui forme des cyanures insolubles, le précipité formé, qui renferme l'or et l'argent, est additionné d'amalgame de sodium, il se forme ainsi un amalgame d'or, d'argent et de plomb et la solution de cyanures et ferrocyanures alcalins est régénérée; après addition de permanganate et dilution, elle peut servir au traitement d'une nouvelle quantité de minerais.

Traitement des minerais sulfurés. H. F. Kirkpatrick-Picard, à Londres. — (Br. américain 665744. — 28 juin 1900. — 8 janvier 1901.)

Les minerais sulfurés renfermant du zinc, de l'argent et du plomb, sont grillés, puis mélangés à des matières susceptibles d'être transformées en coke, on forme des briquettes qu'on chauffe de telle sorte qu'elles soient rendues d'abord cohérentes, puis que le zinc soit réduit et volatilisé, le plomb réduit et qu'enfin l'argent soit retenu dans le coke avec quelque peu de plomb.

ELECTROTECHNIQUE. — ELECTROMÉTALLURGIE

Procédé pour galvaniser les plaques ou tôles de fer. Société électrique Columbus, à Ludwigshafen s/Rh. — (Br. allemand 112186, du 26 septembre 1899.)

Le point principal du procédé consiste à maintenir les objets à galvaniser, plaques ou tôles de fer, en continuel mouvement dans le bain au-dessus et à distance à peu près régulière d'anodes fixes. A cet effet, les cathodes sont reliées avec la source électrique par l'intermédiaire d'électro-aimants suspendus à une sorte de plate-forme mobile courant en cercle fermé au-dessus du bain électrolytique.

Procédé de fabrication de résistances, de plaques pour électrodes et pour autres usages électrotechniques. Addition au n° 110643. C. W. Heraeus, à Hanau. — (Br. allemand 113287, du 8 décembre 1898.)

Pour économiser le platine (1), on forme les baguettes, grilles, réseaux pour résistances, plaques ou cylindres pour électrodes, etc., en porcelaine, terre cuite, ou autres matériaux analogues, réfractaires et inattaquables.

Après une première cuisson, on applique sur les surfaces voulues la préparation platinique du brevet principal et porte de nouveau à une température suffisante pour déterminer la fusion de l'enduit. Les surfaces ainsi recouvertes d'une très mince couche de métal conducteur coûtent beaucoup moins cher que si elles étaient réalisées en platine, même laminé le plus mince possible.

Appareil pour l'application du procédé d'électrolyse des solutions salines du brevet D. R. P. 76047. James Hargreaves, à Farnworth-in-Widnes, Lancaster. — (Br. allemand 113055, du 19 janvier 1899.)

Signalé aux intéressés.

Procédé pour obtenir sur les métaux des dépôts métalliques sans le concours d'un courant électrique extérieur. E. Mies, à Heidelberg. — (Br. allemand 113452, du 13 septembre 1899.)

Dans un bain bouillant, contenant le sel du métal à déposer, ou à séparer à l'état métallique, par exemple, Pb, Zn, Sn, Ni, Sb, Fe, etc., on plonge un métal plus électronégatif et ajoute un sel d'un métal plus électropositif, tel que Mn, Al, Gl, Mg, Zr, U, Ca; ce dernier sel doit produire, avec le métal plongeur, un courant électrique qui détermine la séparation du métal dissous moins électropositif.

Procédé de décoration électrolytique des métaux. J. Rieder, à Leipzig. — (Br. allemand 113453, du 3 octobre 1899.)

L'auteur emploie un électrolyte gélatineux, composé, par exemple, d'une solution de gélatine glycérinée et d'un sel ou acide convenablement choisi. Dans l'électrolyte encore chaud, on plonge le métal à décorer formant l'électrode positive ou négative, suivant les cas. Lorsque le tout est refroidi, que la gelée a fait prise, on fait passer le courant. La diffusion de l'électrolyte décomposé au contact des électrodes est, sinon impossible, tout au moins très ralentie dans ces conditions. De même les gaz qui se forment au contact de l'anode ne peuvent ni se dégager, ni être absorbés par le milieu ; ils se combinent avec le métal formant à sa surface des composés à colorations caractéristiques.

Procédé et appareil pour déposer électrolytiquement le zinc des solutions de son sulfate. S. Stepanow. — (Privilège russe 2815, du 19 janvier 1898.) *Chem. Ztg.*)

Pour empêcher l'action régressive de l'acide sulfurique mis en liberté au contact de l'anode, on sépare celle-ci d'avec la cellule négative par des diaphragmes de papier parchemin. Les cathodes en aluminium sont à angles arrondis, de manière à éviter les dépôts arborescents. Le bain est assez concentré pour produire, avec un cube de 125 litres environ, près de 15 kilogrammes de zinc métallique par jour avec un courant de 600 *A.* sous 3 *V.*

Electrodes positives pour accumulateurs à liquide excitateur alcalin. E. W. Jungner, à Stockholm. — (Br. suédois 11132, du 25 août 1899. (*ibid.*)

On garnit un réseau formé par un métal inattaquable par les alcalis, par exemple, une toile de nickel, avec une pâte contenant, comme substance active, de l'argent ou un sel argentique en mélange

(1) Qui vaut environ 2500 francs le kilogramme, en ce moment.

à du chlorure d'argent. On exprime et sèche, puis porte la plaque à une température supérieure au point de fusion du chlorure d'argent. On monte la plaque comme cathode dans un bain alcalin et obtient ainsi de l'argent métallique à l'état de feutre cohérent. En employant maintenant la plaque comme anode, avec le même électrolyte, l'argent se transforme en oxyde d'abord, puis en peroxyde.

Mélange spécial pour la production de gaz. The Worsnoys et Co Limited, à Halifax et H. E. Hodyson, à Cleckheaton. — (Br. américain 656238. — 15 mars. — 21 août 1900.)

On plonge dans un mélange fondu de paraffine, de beurre de cacao et de sucre, des fragments de carbure de calcium, qu'on retire ensuite et laisse refroidir.

Procédé de préparation de charbon pour électrodes, etc. W. J. Burke et H. A. Kanfhold, à Scranton, Pa. — (Br. américain 655920. — 16 décembre 1899. — 14 août 1900.)

On calcine dans des moules *ad hoc* un mélange d'anthracite finement pulvérisé et d'une substance oléagineuse.

Procédé d'électrolyse des sels alcalins avec cathode de mercure. H. Muller, à Aix-la-Chapelle. — (Br. allemand 113603, du 21 octobre 1898.)

Dispositif plus ou moins nouveau pour l'électrolyse du sel marin, avec cathode formée par un bain de mercure et circulation du métal et de l'amalgame. Ce dernier est régénéré d'une manière continue.

Utilisation directe de la carnallite naturelle pour la préparation électrolytique du chlore et du magnésium. « Aluminium und Magnesium-Fabrik », à Hemelingen. — (Br. allemand 115015, du 15 août 1899.)

La carnallite brute est amenée, par addition de sels convenables, à la composition $MgCl^2$, KCl, NaCl. La carnallite étant très chargée de KCl, cela revient à y ajouter des chlorures de sodium et de magnésium. La masse fondue est électrolysée, et, au fur et à mesure de la décomposition, on remplace le chlorure de magnésium disparu, en ayant soin de maintenir toujours le bain un peu alcalin. Afin de provoquer la séparation du métal magnésium sous forme compacte et cohérente, il est avantageux d'ajouter au bain une certaine proportion de fluorure de calcium.

Perfectionnement au tube de Rœntjen. E. Pabst, à Bellevue-Kœpenick, près Berlin. — (Br. allemand 114245, du 4 octobre 1898.)

L'anticathode est revêtue d'une mince couche de noir de platine ou d'oxyde de fer, ou simplement dépolie par un moyen mécanique. Ce dispositif augmente le rayonnement calorifique et l'intensité d'émission des rayons X.

Nouveau dispositif d'électrodes protégeant le conducteur de l'action corrosive de l'électrolyte. The general electrolytic Parent C° Limited, Farnworth (Widnes). — (Br. allemand 114193, du 18 août 1899.)

Se reporter au brevet dont la description nécessite des figures.

Procédé de fabrication d'ustensiles en matériaux réfractaires, tels que l'alumine, la magnésie fondues ou autres analogues. Deutsche Gold und Silber-Scheide-Anstalt « anciennement » Rœssler, à Francfort-s/M. — (Br. allemand 113817, du 19 septembre 1899.)

Lorsqu'on cherche à façonner des objets en alumine, magnésie, chaux, etc., fondue au four électrique, il est difficile d'éviter que par le refroidissement trop brusque de la pièce il s'y produise des fuites qui la rendent inutilisable. Nous nous servons, comme moule à former l'objet, un creuset, par exemple, des charbons même formant la résistance dans l'appareil de fusion électrique. A cet effet, ceux-ci sont façonnés comme moule offrant en relief dans la pièce inférieure le creux de la pièce à produire, un charbon annulaire délimitant les parois. On maintient le moule en charbon entre deux blocs de plus grande section, qui communiquent avec les rhéophores métalliques. On tasse la magnésie ou toute autre substance réfractaire dans l'espace libre contenant à la partie supérieure, pour l'excès de matière, un logement qui restera vide après fusion.

Après passage du courant, durant un temps fixé par l'expérience, on laisse refroidir complètement tout le système avant de démouler. On obtient ainsi des pièces en magnésie fondue, compacte, cristalline, sans aucune fissure.

Procédé de fabrication de diaphragmes pour l'électrolyse ignée au moyen de mélanges de ciment de Portland et d'un oxyde. J. D. Darling et Ch. L. Harrison, à Philadelphie. U. S. A. — (Br. allemand 115746, du 29 novembre 1899.)

Pour façonner des diaphragmes résistant à l'action des électrolytes en fusion, hydroxydes, sels haloïdes, nitrates, sulfates et autres analogues, on empâte avec de l'eau un mélange de ciment de Portland et d'un oxyde réfractaire, de préférence de la magnésite calcinée. Le mélange fait prise sur place entre des panneaux de bois ou de métal qu'on enlève ensuite.

Nouveau système d'électrodes. R. Eycken, Ch. Leroy et R. Moritz, à Lille. — (Br. allemand 114391, du 20 juillet 1899.)

Les électrodes sont formées par une série de corps creux, de baguettes de charbon ou d'hélices en fil métallique, maintenus entre deux plaques canelées et percées d'ouvertures, offrant une grande surface de contact et disposées pour faciliter la circulation de l'électrolyte. Les plaques portent des saillants qui permettent de les réunir deux à deux avec interposition d'un diaphragme.

Dispositif des cellules d'électrolyse déterminant la circulation de l'électrolyte par l'hydrogène dégagé à la cathode. M. Haas, à Aue, et F. Œttel, à Radebeul, près Dresde. — (Br. allemand 114739, du 3 février 1900.)

La cellule électrolytique, percée à la partie inférieure d'ouvertures correspondant à peu près à l'emplacement des électrodes, est disposée sur des tasseaux dans un second vase de dimensions un peu plus

grandes. L'électrolyte remplit le système jusqu'à un niveau un peu plus élevé que les bords supérieurs de la cellule proprement dite. Dans ces conditions, le foisonnement et la diminution de densité, occasionnés par le dégagement d'hydrogène, déterminent une circulation du liquide qui s'élève au-dessus des bords de la cellule, redescend entre les parois de celle-ci et les parois de l'auget enveloppant pour rentrer dans la cellule par les fentes du fond.

Procédé de fabrication de plaques poreuses en plomb. R. Bauer, à Klepzig, près Cœthen. — (Br. allemand 115605, du 26 janvier 1900.)

On coule le plomb fondu dans des moules dont les parois ont été revêtues d'une couche de soufre fondu. Au contact du métal, il se produit des vapeurs de soufre qui déterminent des soufflures dans les plaques. Une partie du métal se sulfure superficiellement et s'extrait de la masse par lavage à l'acide chlorhydrique. Ce traitement augmente encore la porosité du métal destiné à la fabrication des plaques d'accumulateurs.

Récupération du zinc. Carl Hœpfner, à Francfort-s/M. — (Br. américain 664269. — 18 novembre 1897. — 18 décembre 1900.)

On traite, à une température au-dessus de la normale (?) et à une pression supérieure à la pression atmosphérique, le carbonate de zinc ou les substances qui en renferment, par une solution de chlorure de calcium. Une partie du zinc est séparée par électrolyse, ce qui reste est précipité à l'état d'oxyde par la chaux, par exemple, et la solution est employée au traitement d'une nouvelle quantité de carbonate de zinc.

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé de fabrication de bichromate de sodium exempt de sulfate. R. Wedekind et Cie, à Uerdingen s/Rhin. — (Br. allemand 113086, du 25 février 1899.)

Les auteurs ont constaté que le sulfate de sodium est complètement insoluble dans les dissolutions de bichromate de sodium saturées à 15° C., de poids spécifique 1,795. Cette observation leur a donné le moyen d'obtenir du bichromate exempt de sulfate et non hygrométrique comme le sel commercial ordinaire.

A cette fin, le produit de lixiviation de la fonte chromatée sodique est évaporé directement jusqu'à ce qu'une partie du sel neutre ait cristallisé, formant une bouillie épaisse et que le sirop-mère épais se prenne en masse solide par le refroidissement. A ce moment, on ajoute à la liqueur la proportion calculée d'acide sulfurique à 60 66° Bé. Il se forme aussitôt un abondant précipité de sulfate insoluble dans la liqueur concentrée à 1,795 environ. On filtre et évapore le liquide-mère à sec.

On peut aussi ajouter, dès l'abord, l'acide sulfurique nécessaire pour transformer le chromate neutre en bichromate et évaporer ensuite à concentration convenable ; mais ce système est moins bon, l'évaporation du bichromate donnant lieu à des réductions, qu'on n'a pas avec le chromate neutre.

Le procédé s'applique aussi, bien entendu, à la purification du bichromate de sodium commercial.

Procédé pour obtenir des sels hydrosulfureux sous forme solide. Badische Anilin und Sodafabrik, Ludwigshafen s/Rh. — (Br. allemand 112483, du 24 mai 1899.)

Les hydrosulfites alcalins, de sodium, ammonium, etc., sont insolubles dans les solutions concentrées de chlorures alcalins. Sur cette observation, les auteurs ont basé un procédé pour isoler les hydrosulfites de leurs solutions aqueuses par trop étendues. Si l'on sale la liqueur chauffée vers 50° au préalable, l'hydrosulfite se sépare en cristaux grenus, qui se nourrissent durant le refroidissement et sont de manipulations et conservation plus faciles.

Perfectionnement à la fabrication d'anhydride sulfurique. Badische Anilin und Sodafabrik, Ludwigshafen s/Rh. — (Br. allemand 113933, du 22 juillet 1898.)

Le procédé consiste à soumettre le gaz sulfureux, provenant du grillage des pyrites, de la combustion du soufre ou de toute autre source, à une soigneuse épuration, aussi bien mécanique que chimique, avant de l'envoyer dans l'appareil où il s'oxyde au contact d'une masse catalytique. Celle-ci conserve beaucoup plus longtemps son activité, n'étant pas encrassée, obstruée superficiellement dans ses pores, par des dépôts de substances entraînées par le gaz.

Le gaz sulfureux, refroidi dans la canalisation d'amenée, est lavé dans une sorte d'épurateur à ruissellement d'eau ou d'acide sulfurique où il se débarrasse de diverses impuretés : composés arsenicaux, phosphorés, mercuriques, etc.

Procédé de préparation d'une masse de contact. J. Klaudy et O. Efrèm, à Vienne. — (Br. allemand 113705, du 28 juillet 1899.)

La masse de contact la plus active s'obtient en réduisant un sel de platine ou d'un métal du groupe du platine imprégnant un corps réfractaire poreux. L'auteur a reconnu que l'activité d'une semblable masse de contact est exaltée lorsqu'on ajoute à la dissolution de l'acide hydrofluosilicique ou de l'acide fluorhydrique. On imprègne la masse, pierre ponce, porcelaine poreuse, etc., avec la solution d'un sel platinique additionnée de sucre, de glycérine ou d'un autre réducteur analogue et d'acide fluosilicique. Après dessiccation, on calcine. Le produit ainsi préparé est assez actif pour enflammer, comme la mousse de platine la mieux préparée, des mélanges de gaz combustibles et d'air ; il est utilisable dans tous les cas où l'on se propose d'augmenter la vitesse de réaction entre composés gazeux.

Perfectionnement à la fabrication du phosphore par réduction des phosphates, en chauffant à l'aide de résistances électriques. Electric reduction C°, à Londres. — (Br. allemand 112832, du 23 mars 1898.)

Le mélange de phosphate ou d'acide phosphorique et de charbon ou d'autres réducteurs convenables est chauffé par rayonnement d'une résistance électrique portée au blanc par le passage du courant. Par

ce moyen de chauffage, on ne risque ni foisonnement excessif de la masse, ni entraînement d'impuretés solides par les vapeurs de phosphore. Le brevet décrit en détail et donne les dessins de l'appareil employé.

Procédé pour obtenir de la chaux éteinte en poudre extrêmement ténue, débarrassée de toutes grosses particules. H. J. Harding, à Paddington, Londres. — (Br. allemand 111938, du 13 décembre 1898.)

La chaux éteinte sans excès d'eau et déjà pulvérulente est séchée sur une tôle par un courant d'air surchauffé. Au fur et à mesure que l'hydrate sèche, il est entraîné par le courant d'air ; les grosses particules se déposent immédiatement, tandis que les portions ténues sont entraînées jusque dans une grande chambre où elles se condensent.

Procédé de fabrication d'oxydes métalliques, en particulier d'oxyde de fer. Schrœder et Stadelmann, à Oberlahnstein s/Rh. — (Br. allemand 113706, du 9 juin 1899.)

L'objet du procédé consiste dans la transformation en oxydes des sulfates métalliques ; il est applicable plus particulièrement à la fabrication des oxydes de fer rouge ou violet.

Le sulfate cristallisé, moulu, est formé en briquettes sous une forte pression. On expose celles-ci durant quelques jours à l'air, où elles deviennent dures et sonores, puis on les calcine à une température de 600 à 1 200° C. Le sulfate se décompose, laissant un résidu, à la forme de la briquette primitive, d'oxyde léger, que l'on traite ensuite, selon la méthode humide, comme à l'habitude.

Procédé de préparation d'hydrosulfites insolubles ou peu solubles. J. Grossmann, à Manchester. – (Br. allemand 113949, du 5 novembre 1898.)

Les solutions d'hydrosulfites acides des terres alcalines, obtenus par réduction des sulfites ou bisulfites, additionnées d'hydrate alcalino-terreux, par exemple, hydrosulfite acide de calcium et hydrate de calcium, donnent un précipité d'hydrosulfite neutre peu soluble.

Le procédé est applicable aussi à la séparation, sous forme de sel peu soluble, de l'acide hydrosulfureux préparé par les procédés connus. Les hydrosulfites neutres peu solubles sont relativement stables.

Procédé de purification de cyanures alcalins. Th. Wilton, à Beckton-Essex. — (Br. allemand 113675, du 11 mars 1899.)

Le procédé repose sur la propriété du gaz ammoniac liquéfié de dissoudre les cyanures alcalins, alors que les autres sels alcalins, carbonates, etc., sont insolubles dans ce liquide. Il est applicable aussi à la séparation de cyanures, comme les cyanures de potassium et de sodium, dont la solubilité dans le gaz liquéfié n'est pas la même. On opère l'extraction dans des appareils clos, sous une pression suffisante pour maintenir l'ammoniac liquide. Le solvant, chargé de cyanure au contact de la masse à purifier finement pulvérisée, passe dans un compartiment voisin, puis, après décantation des particules solides entraînées, dans un récupérateur-alambic, où l'ammoniac distille pour être condensé par compression et retourner dans le digesteur.

Procédé de fabrication de l'acide chlorhydrique par union directe du chlore et de l'hydrogène. H. et W. Pataky, à Berlin. — (Br. allemand 114219, du 22 août 1899.)

Lorsqu'on fait arriver un mélange en proportions moléculaires de gaz chlore et d'hydrogène au contact de charbon, les deux gaz s'unissent sans qu'il y ait aucun danger d'explosion et sans résidu de chlore libre, formant de l'acide chlorhydrique gazeux. La réaction s'effectue dans un système de tuyaux en terre, garnis de charbon de bois grossièrement pulvérisé. Le gaz chlorhydrique formé est retenu d abord et absorbé par le charbon ; plus tard, quand le charbon est saturé, l'acide se dégage au fur et à mesure qu'il s'en produit de nouvelles quantités. On le recueille dans des condenseurs à eau.

Procédé de fabrication du sulfate de fer par oxydation du sulfure. Addition au brevet 110681. O. Meurer, à Cologne. — (Br. allemand 114392, du 9 janvier 1899.)

Pour transformer la pyrite en sulfate de fer, le brevet 110681 réduit le minerai par fusion avec un polysulfure alcalin ; le monosulfure FeS s'oxyde spontanément à l'air en sulfate. Nous avons reconnu que la réduction du bisulfure en monosulfure s'effectue aussi bien avec le monosulfure alcalin, moins coûteux que le polysulfure. On prépare le monosulfure, durant la réduction même, suivant les réactions connues :

$$Na^2SO^4 + 2C = Na^2S + 2CO^2$$

ou

$$Na^2SO^4 + 4C = Na^2S + 4CO$$

en calcinant du sulfate de sodium avec du charbon. La réaction de ce monosulfure avec la pyrite peut être exprimée ainsi :

$$Na^2S + 5FeS^2 = Na^2S^5 + Fe^4S^5 + FeS$$

On chargera, par exemple, sur la tôle d'un four à moufle :

Pyrite	200 kilogrrmmes
Sulfate de sodium	40 »
Charbon.	20 »

Après fusion, on concasse la masse et l'étale à l'air en couche mince ; l'auto-oxydation se poursuit rapidement avec incandescence.

Procédé de fabrication d'anhydride sulfurique. Badische anilin und Sodafabrik, Ludwigshafen s/Rh. — (Br. allemand 113932, du 3 juin 1898.)

La fabrication de l'anhydride sulfurique par union directe de l'anhydride sulfureux avec l'oxygène

atmosphérique, sous l'influence catalytique des substances de contact usuelles, est ralentie pour un cube donné d'appareil par la chaleur que dégage la réaction elle-même. Pour la régulariser, les appareils doivent être refroidis extérieurement, de manière à compenser le dégagement de chaleur interne et à maintenir toujours la température au point le plus favorable pour la réaction.

Procédé de fabrication de noir de fumée consistant à brûler des gaz de peu de valeur saturés de vapeurs de benzine. R. THALWITZER, à Halle a/Saar. — (Br. allemand 109826, du 7 mai 1899.)

On obtient un mélange gazeux presqu'équivalent, pour la préparation du noir de fumée, au gaz à l'huile en saturant du gaz de houille, gaz de haut-fourneau, de four à coke, etc., avec des vapeurs de benzine. On se sert des becs et de l'appareillage ordinaire pour la préparation du noir de fumée. Si le mélange doit être brûlé à une certaine distance du saturateur, on maintient la canalisation d'amenée au moyen d'une enveloppe de vapeur ou par tout autre moyen à une température supérieure au point d'ébullition de la benzine du mélange.

Perfectionnement à la préparation du nitrate d'ammonium. J. W. KYNASTON, à Liverpool. — (Br. anglais 10137, du 13 mai 1899.)

Par double décomposition entre le salpêtre du Chili et le chlorure de strontium, on obtient le nitrate strontique et du sel marin :

$$2NaAzO^3 + SrCl^2 = 2NaCl + Sr(AzO^3)^2$$

Après purification du sel strontique, on le décompose par le sulfate d'ammonium :

$$Sr(AzO^3)^2 + SO^4(AzH^4)^2 = 2AzH^4.AzO^3 + Sr.SO^4$$

Pour régénérer le chlorure de strontium, on passe par les réactions :

$$SrSO^4 + Na^2CO^3 = Na^2SO^4 + Sr.CO^3$$
$$SrCO^3 + 2HCl = SrCl^2 + CO^2 + H^2O$$

Le procédé semble compliqué ; il utilise bien des réactifs qu'on retrouve fort dépréciés après réaction : Na^2CO^3 qui se transforme en sulfate et le chlore du chlorure de strontium emprunté à l'acide chlorhydrique libre.

Procédé de préparation de charbon à l'état graphitoïde. A. FRANK, à Charlottenburg. — (Br. anglais 12211, du 12 juin 1900.)

Le procédé repose sur la décomposition de l'acétylène, de mélanges ou combinaisons acétyléniques comme les carbures métalliques, ou encore de vapeurs d'hydrocarbures lourds, par les composés oxygénés du carbone CO ou CO^2. Le mélange de gaz ou de vapeurs est amené à température de réaction par passage dans des tubes chauffés au rouge; on peut aussi en provoquer la détonation sous pression par l'étincelle électrique. Le carbone se sépare en cristaux plus ou moins microscopiques. Plus la température à laquelle s'effectue la réaction est élevée, plus le charbon produit affecte la forme graphitoïde. On peut abaisser la température de réaction par l'emploi de substances de contact.

On dispose, par exemple, du carbure de calcium en poudre fine dans un tube chauffé à 200-250° C. On y fait passer de l'oxyde de carbone jusqu'à refus d'absorption. Le produit est lavé à l'eau et débarrassé, par lévigation, de la chaux. Le charbon ainsi obtenu est utilisable pour la fabrication d'encres d'imprimerie, d'encre de Chine, pour la cémentation. A l'égard de ce dernier emploi, on opère avantageusement en noyant les objets à cémenter dans le carbure pulvérisé et envoyant dans la caisse de cémentation, chauffée à la température usuelle, de l'oxyde de carbone ou du gaz carbonique.

En recouvrant une plaque d'argent avec du carbure de calcium et traitant vers 150-200° C. par du gaz oxyde de carbone, on obtient un dépôt superficiel de charbon imitant l'effet de décoration connu sous le nom d'argent oxydé.

Procédé de préparation de perchlorure [de fer. J. RANALD, à Londres. — (Br. anglais 12308, du 13 juin 1899.)

On traite les solutions de chlorure ferreux, en présence ou non d'un excès d'acide chlorhydrique, par du chlorate de potassium. On a :

$$6FeCl^2 + KClO^3 + 3H^2O = 4FeCl^3 + 2Fe(OH)^3 + KCl$$

On peut séparer $Fe(OH)^3$ ou le redissoudre par HCl. Les solutions de perchlorure ainsi obtenues sont particulièrement destinées au traitement des minerais sulfurés de bismuth ou d'antimoine, d'après le brevet anglais 16622, de 1898.

Perfectionnement à la rectification de l'acide acétique. UNITED ALKALI C° et M. MUSPRATT, à Liverpool. — (Br. anglais 11434, du 1er juin 1899.)

Les brevets anglais 3477, de 1895, et 3987, de 1896, décrivent un procédé de préparation de l'acide acétique par distillation dans le vide sur de l'acide sulfurique de l'acide pyroligneux. Par simple rectification, éventuellement dans le vide, de l'acide acétique concentré ainsi obtenu, on le sépare en une petite quantité d'acide acétique faible, commercial, et en un reste abondant d'acide acétique cristallisable pratiquement pur.

Procédé de fabrication de combinaisons cyanées. H. TEICHMANN, à Rheinau (Baden). — (Br. anglais 12485, du 15 juin 1899.)

Ce procédé se combine avec l'épuration du gaz d'éclairage, du gaz des fours à coke, etc. Il consiste à traiter ces gaz par du sulfure de fer ou du sulfure de zinc, récemment précipité, mais ne contenant point d'alcali fixe. On obtient des dissolutions de ferrocyanure d'ammonium ou d'un cyanure double de zinc et d'ammonium.

De la solution ferrocyanhydrique, on déplace un ferrocyanure insoluble au moyen du chlorure de calcium. De la solution de cyanure ammonico-zincique on précipite du cyanure de zinc par addition de sulfate, chlorure ou autre sel de zinc soluble. Le précipité est tranformé par double décomposition, avec K^2S, par exemple, en cyanure de potassium. Pratiquement, on obtiendra l'émulsion de sulfure de fer en ajoutant à la liqueur du sulfate, que les sulfhydrates ammoniacaux du gaz transforment en sulfure.

Procédé d'extraction de l'alumine des roches alumineuses. COMPAGNIE GÉNÉRALE L'ALUMINE. — (Privilège russe 3075, du 17 septembre 1898.) (*Chem. Ztg.*)

Lorsqu'on calcine un minerai d'alumine, argile, bauxite, kaolin, etc., avec un sulfure comme une pyrite, les résidus de fabrication de la soude (charrées de la soude Leblanc), l'alumine devient facilement et entièrement soluble dans les acides. Les sulfures alcalins ou les mélanges qui donnent naissance à de tels sulfures vers la température rouge, sont à préférer pour cette solubilisation qui n'exige, d'ailleurs, que de petites quantités de réactif et non du tout la proportion correspondant à la formation d'un aluminate. De même, la température à laquelle la solubilisation se produit est inférieure à celle qu'exigerait la production d'aluminate. La présence d'un flux, comme un chlorure alcalin, facilite la réaction. Pour de la bauxite, par exemple, on ajoute environ 10 $^0/_0$ d'un mélange de sulfate de sodium et de charbon. On peut faire usage de fours de forme quelconque.

Si l'on vise à obtenir une albumine exempte d'alcali, on lessive d'abord à l'eau le produit de la calcination. Tout le sel alcalin est entraîné. Le résidu est mis en suspension dans l'eau et traité par le gaz ou par une dissolution de gaz sulfureux. Cette extraction s'effectue méthodiquement dans un appareil approprié. Il est avantageux de chauffer légèrement pour favoriser l'absorption du gaz sulfureux. Si l'on est parti de matières premières exemptes de fer, les dissolutions obtenues dans ces conditions sont limpides par simple décantation ou le deviennent après filtrage. Le résidu contient de l'acide silicique, du carbone, etc.

La liqueur, contenant un sulfite d'aluminium de composition assez constante, est, ou transformée en sulfate par un oxydant comme l'eau oxygénée, le peroxyde de baryum (?), ou portée à l'ébullition; dans ce cas, il se forme, avec dégagement d'anhydride sulfureux, un sulfite basique d'aluminium, cristallin, insoluble dans l'eau. Ce dernier, par calcination, donne de l'alumine pure.

Si les matériaux attaqués sont ferrugineux, les liqueurs obtenues, plus ou moins jaunâtres et troubles, sont doucement chauffées; le sulfite ferreux reste dissous, tandis que le sous-sulfite d'aluminium se sépare; on le reprend par une dissolution d'acide sulfureux et transforme maintenant en sulfate comme ci-dessus.

Siliciures des métaux alcalino-terreux. THE AMPERE ELECTRO-CHEMICAL C°, à Ampère, N.-J. — — (Br. américain 656353. — 31 octobre 1899. — 21 août 1900.)

Le composé présentant la formule $BaSi^2$ a été obtenu sous la forme d'une substance blanche ou blanc bleuâtre, à apparence métallique et à cassure cristalline. A l'air, cette substance se décompose lentement en fournissant de la silice et de l'oxyde de baryum. Sous l'influence de l'eau, elle se décompose aussi en donnant du siliciure de baryum, de la silice et de l'hydrogène.

Nouveau composé de silice et d'hydrogène. THE AMPERE ELECTRO-CHEMICAL C°, à Ampère, N.-J.

Ces éléments, combinés en proportions équimoléculaires, ont fourni un composé cristallin jaune, non explosif, insoluble dans l'eau et les acides, solubles dans les solutions d'alcalis caustiques.

Revivification et purification à sec des substances de contact. ACTIEN GESELLSCHAFT FÜR ZINKINDUSTRIE « anciennement » W. GRILLO, à Oberhausen, et Dr M. SCHRŒDER, à Dusseldorf. — (Br. allemand 115333, du 15 décembre 1899.)

Les substances de contact employées pour provoquer l'union directe de certains réactifs, par exemple $SO^2 + O$ perdent assez rapidement leur activité, en particulier lorsque les gaz ne sont pas bien épurés et débarrassés de toutes poussières. Les pores de la masse de contact sont bouchés par des dépôts de composés comme l'acide arsénieux, des composés du sélénium, etc. On élimine ceux-ci en faisant passer sur la masse chaude un courant de chlore, brome, iode ou fluor, éléments qui forment, avec la plupart des sublimés observés dans la pratique, des combinaisons volatiles. Dans le cas où l'on a affaire à des dépôts oxygénés, on fait passer, au préalable, un gaz réducteur comme l'oxyde de carbone ou le gaz d'éclairage.

Procédé de fabrication de l'ammoniaque au moyen de la vase marine (seeschlick). DEUTSCHE AMMONIAKWERKE, SOCIÉTÉ ANONYME, à Cologne. — (Br. 115462, du 3 décembre 1899.)

La distillation sèche de la vase de mer donne une proportion d'ammoniaque correspondant à environ 100 kilogrammes de sulfate d'ammoniaque par 1 000 kilogrammes de vase sèche (A Marseille, on doit en obtenir plus que cela). Le rendement est meilleur lorsqu'on dirige dans la masse chauffée, additionnée d'alcali ou de terre alcaline caustique, ou carbonatée, un courant de vapeur d'eau surchauffée.

Procédé de décomposition du chlorure d'ammonium par la magnésie. Dr P. NAEF, à New-York. — (Br. allemand 115249, du 22 mai 1898.)

Il s'agit d'un appareil pour la décomposition continue du sel ammoniac par la magnésie, le mélange des réactifs entrant à l'une des extrémités de l'appareil, tandis qu'il sort du chlorure ou de l'oxychlorure de magnésium à l'autre extrémité. Un courant de gaz inerte circule continuellement en sens inverse, entraînant l'ammoniac mis en liberté, qu'on condense ou recueille, suivant les procédés connus. Il est avantageux, pour éviter les pertes d'ammoniac par les fentes de l'appareil, d'entretenir dans tout le système une légère dépression. La circulation de gaz est déterminée par la différence de pression et le gaz peut être envoyé dans l'appareil assez chaud pour déterminer la réaction sans apport de chaleur par les parois.

Procédé de préparation de bicarbonate de potassium. Dr M. Goldschmidt, à Charlottenburg. — (Br. allemand 115988, du 11 novembre 1899.)

Le carbonate de potassium sec, ou dissous dans l'eau, absorbe lentement l'acide carbonique, tandis que l'hydrate $K^2CO^3 + H^2O$ fixe rapidement ce gaz en se transformant en bicarbonate.

L'hydrate s'obtient en évaporant, dans des vases peu profonds, et en agitant continuellement, avec précaution, des solutions concentrées de carbonate jusqu'à ce qu'on ait une masse d'apparence presque sèche.

On enlève le vase du feu et laisse refroidir. Le produit se présente alors sous forme de poudre sèche, aggloméré de petits cristaux, qu'on pulvérise facilement et qui représente l'hydrate $K^2CO^3 + H^2O$. Cet hydrate absorbe aisément le gaz carbonique, non seulement lorsque ce gaz est pur, mais même lorsqu'il est très dilué d'air ou d'autres gaz inertes.

Procédé de préparation de sels de protoxyde de chrome par réduction électrolytique des sels de sesquioxyde. C. F. Bœhringer et fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand 115463, du 5 mai 1899.)

Dans une cellule électrolytique à deux compartiments séparés par un diaphragme, on dispose une solution de sel chromique au contact de la cathode. On prendra, par exemple, une solution de :

Sulfate chromique	500 parties
Eau	500 »
Acide sulfurique concentré	250 »

La cathode et l'anode sont en plomb, la dernière plonge dans un bain d'acide sulfurique à 28-30 %. La densité du courant la plus favorable est comprise entre 1 000 et 1 500 ampères par mètre carré d'électrode.

Le sulfate chromeux formé se sépare en poudre cristalline vert bleu, que l'on recueille par filtration au vide, lavage à l'alcool et dessiccation.

On prépare de même le chlorure chromeux en partant d'une solution chlorhydrique de chlorure de sesquioxyde de chrome et employant l'acide chlorhydrique comme électrolyte à la cathode.

Procédé d'extration du bitartrate de potasse des lies de vin. Th. Gladysz, à Montredon, près Marseille. — (Br. allemand 116090, du 1er juin 1899.)

On fait digérer à froid les lies avec de l'acide chlorhydrique, de manière à obtenir une solution concentrée des tartrates obtenus (tartrate de potassium et tartrate de calcium). On prépare, d'autre part, une solution aussi concentrée que possible de bisulfite de sodium, marquant 35 à 36° Bé. Un essai de laboratoire ayant déterminé la proportion de réactif à employer, on mélange les deux solutions dans un appareil à agitateur automatique. La précipitation du bitartrate en farine cristalline est rapide et complète. Pour transformer en bitartrate depotassium le tartrate de calcium contenu dans la liqueur, on ajoute à celle-ci une convenable proportion d'un sel de potassium soluble, de préférence le chlorure.

Un autre procédé de traitement de la solution chlorhydrique, consiste à en isoler tout l'acide organique sous forme de tartrate neutre de calcium ; on ajoute à ce sel une quantité équivalente de chlorure de potassium et traite le tout, à la température ordinaire, par l'acide sulfureux. Le tartrate de calcium se métamorphose dans ces conditions en crème de tartre en fins cristaux grenus.

Procédé de fabrication de carbonate alcalin au moyen du silicate alcalin et du carbonate de chaux. A. Mols et D. Crispo, à Anvers. — (Br. allemand 116575, du 16 décembre 1899.)

La double décomposition des silicates alcalins avec le carbonate de chaux, donne des résultats satisfaisants au point de vue industriel lorsqu'on part du métasilicate en solution concentrée vers 40° Bé et qu'on opère à la température de l'ébullition. Le mélange fait prise rapide en une masse friable. On pulvérise et chauffe au-dessus de 100° pour compléter la réaction. On reprend par l'eau chaude et sépare sans difficulté une lessive concentrée de carbonate alcalin qu'on amène à cristallisation, tandis que le silicate calcaire reste à l'état de précipité grenu insoluble. Le réaction ne marche pas bien avec les polysilicates auxquels il convient d'enlever préalablement l'excès de silice. On y arrive par un traitement à la chaux vive.

Procédé de fabrication de l'oxyde d'étain. « Elektricitaets gesellschaft Gelnhausen », à Gelnhausen. — (Br. allemand 116758, du 31 août 1898.)

La transformation de l'étain en son oxyde par oxydation au moyen d'air chaud, comme elle est pratiquée pour le zinc ou le plomb, n'a pu, jusqu'ici, être réalisée industriellement. Il y a bien oxydation superficielle de l'étain, mais la couche d'oxyde formée au début protège l'intérieur de la particule métallique et empêche le contact du reste du métal avec l'oxygène. Nous avons reconnu que l'on arrive, cependant, à une oxydation totale lorsque la fragmentation du métal est poussée assez loin pour qu'il ne reste pas de grains ayant plus de 1 millimètre de diamètre. Dans ces conditions, l'exposition à une flamme oxydante de température convenable, ou un traitement par l'air chaud, par exemple, la pulvérisation au moyen d'air surchauffé, provoque, en un temps très court, la complète oxydation du métal.

Procédé de préparation d'alumine. Charles H. Hall, à Niagara Falls, N.-Y. — (Br. américain 663167. — 26 mai. — 4 décembre 1900.)

L'amélioration au procédé de traitement des substances alumineuses par les alcalis consiste à traiter ces substances dans un digesteur approprié par du carbonate de sodium et de la chaux en quantité suffisante pour décomposer tout le carbonate de sodium et précipiter la silice, on obtient ainsi une solution d'aluminiate de sodium.

Procédé de traitement de la cryolithe. CHARLE A DOREMUS, à New-York, N. Y. — (Br. américain 660094. — 27 décembre 1899. — 23 octobre 1900.)

On transforme la cryolithe en alumine, fluorure de sodium et acide fluorhydrique, en la chauffant au-dessous de son point de fusion et la traitant alors par la vapeur d'eau.

Procédé de préparation de magnésie légère. MAC CONNEL ASBESTOS Co, à Pittsburg, Pa. — (Br. américain 663840. — 14 septembre 1897. — 11 décembre 1900.)

Ce procédé, dont il est difficile de voir la nouveauté, consiste à mélanger 1 partie de magnésie avec au moins 3 parties d'eau et à ajouter du carbonate d'ammoniaque, de façon à ce qu'il y ait au moins 4 parties de magnésie pour 1 de carbonate d'ammoniaque.

Procédé d'obtention de composés azotés. CYANIDE Co, de New-Jersey. — (Br. américain 657937. — 7 avril 1899. — 18 septembre 1900.)

On chauffe au four électrique un mélange de carbure et de coke concassé, de telle sorte que les fragments de coke soient recouverts d'une couche de carbure fondu, on laisse refroidir et soumet la masse à l'action de l'azote. Il se formerait ainsi des cyanures.

Procédé de préparation de cyanures de baryum. CYANIDE Co, de New-Jersey. — (Br. américain 657938. — 23 janvier. — 18 septembre 1900.)

Le procédé est le même que celui indiqué dans le brevet précédent, c'est du carbure de baryum que l'on forme au four électrique et du cyanure de baryum que l'on obtient après traitement par l'azote de la masse poreuse formée par les fragments de coke recouverts de carbure.

Procédé d'obtention de persulfate de sodium. A. et L. LUMIÈRE, à Lyon. — (Br. américain 659820. — 31 janvier. — 16 octobre 1900.)

On traite par le sulfate de sodium une solution de persulfate de baryum très concentrée. Après addition d'acide sulfurique, la solution de persulfate de sodium est évaporée à une température légèrement élevée.

Procédé de préparation des oxalates. MARTIN GOLDSCHMIDT, à Charlottenburg. — (Br. américain 659733. — 24 décembre 1897. — 16 octobre 1900.)

Ce procédé consiste à chauffer un mélange de carbonate et de formiate.

Hydrosulfites doubles et procédé de préparation. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. (Br. américain 662338. — 22 mai — 20 novembre 1900.)

Ces hydrosulfites doubles s'obtiennent en traitant l'hydrosulfite de zinc, par exemple, par le sel d'un métal alcalino-terreux, ils ont pour constitution $ZnM(S^2O^4)^2 \cdot xH^2O$, ils peuvent être impunément exposés à l'air pendant plusieurs mois : chauffés, ils dégagent de l'acide sulfureux, traités par la soude caustique, ils donnent un précipité qui n'est que partiellement soluble dans un excès de soude.

Le sel de calcium, qui est plus particulièrement visé dans ce brevet, a pour formule $ZnCa(S^2O^4)^2 + xH^2O$.

Hydrosulfites doubles et procédé de préparation. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. américain 662339 — 22 mai. — 20 novembre 1900.)

Ces hydrosulfites doubles sont obtenus en traitant l'hydrosulfite de zinc, non plus par un sel alcalino-terreux comme dans le précédent brevet, mais par un alcali ou le sel d'un métal alcalin, ils ont des propriétés semblables aux précédents et décolorent une solution d'acide sulfindigotique. Le sel double de zinc et de sodium a pour formule :

$$Zn\,(NaS^2O^4)^2 + 2\,H^2O.$$

Procédé de préparation d'hydroxyde de potassium. H. PRECHT, à Neustassfurt. — 23 juillet 1900. — 8 janvier 1901.)

On évapore une solution renfermant de l'hydrate et du chlorure de potassium vers 15 ou 20° C., on sépare le chlorure qui a pu se déposer, puis on continue l'évaporation, agite, laisse refroidir jusque vers 60° C., et recueille alors les cristaux formés en évitant de refroidir au-dessous de 35° C.

CÉRAMIQUE. — VERRE. — ÉMAUX. — COULEURS MINÉRALES

Procédé de fabrication de couleurs émail pour verre, porcelaine, grès et autres supports analogues. Addition au n° 108681. R. ZSIGMONDY, à Iéna. — (Br. allemand 113170, du 6 avril 1899.)

L'auteur chauffe vers 270° de la colophane avec du soufre et reprend le produit par l'alcool. A la liqueur filtrée, il ajoute une solution aqueuse concentrée de nitrate d'argent, chauffe le mélange au bain-marie, puis verse le tout dans un excès d'eau.

Il se précipite un sulfo-résinate d'argent. Ce sel est soluble dans l'essence de lavande ou d'aspic. Pour l'usage, on mélange une proportion de la solution essentielle avec la solution de sulfo-résinate d'or contenant de l'acide silicique, préparée suivant les indications du brevet principal. On obtient, sur porcelaines, faïences, verres, etc., des nuances rose orangé ou orangé rouge.

Procédé pour colorer le plâtre. L. VANINO, à Munich. — (Br. allemand 113456, du 19 février 1899.)

Le plâtre cuit est gâché avec des solutions de sels métalliques réductibles, or, argent, cuivre, bismuth, plomb, etc. On traite ensuite par un réducteur, formaldéhyde et alcali, ou tout autre approprié déterminant la précipitation du métal ou d'un oxyde.

Préparation d'un sulfure de zinc susceptible d'être employé pour la peinture en blanc. E. Beringer, à Charlottenburg. — (Br. américain 666300. — 31 mai 1900. — 22 janvier 1901.)

On chauffe sous pression, à une température ne dépassant pas 300° F., et en agitant, un mélange de sulfure de carbone et d'une solution ammoniacale d'oxyde de zinc, en même temps que des sulfures. Il se forme des rhodanates.

CIMENTS. — MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

Procédé de fabrication de marbres artificiels. S. Schœngaard, à Copenhague. — (Br. danois, 3348, du 22 janvier 1900.) (*Chem. Ztg.*)

On dissout avec quantité suffisante d'eau pure :

Colle (gélatine animale)	2 parties
Alun	4 »
Gomme arabique	8 »

Le liquide, étendu à 110 parties environ, est additionné de plâtre, 200 à 250 parties, pour former une bouillie dans laquelle on délaie partiellement, au moment où la prise va se faire et où l'on va couler en formes, un ou plusieurs colorants convenables.

Perfectionnement à la fabrication des ciments de Portland. W. E. Hopps, à Falsgrave (Scarborough). — (Br. anglais 8210, du 19 avril 1899.)

On mélange soigneusement les matériaux suivants, en poudre très fine :

Chaux	123 parties
Sable	26 »
Sel de soude	5 »
Plâtre	4 »

On ajoute, s'il est nécessaire, un peu d'eau pour former le mélange en briquettes avec une machine appropriée. Ces briquettes sont cuites dans un four de système quelconque. Elles éprouvent un retrait assez fort ; on les concasse et les passe dans un moulin et dans une bluterie. Au lieu de sable, on peut faire usage d'une argile silicieuse ou d'autres matériaux siliciques analogues.

Procédé de préparation d'une pâte céramique au moyen de débris de porcelaine. O. Gerber, Amrahutte, près Windau (Russie). — (Br. allemand 113454, du 30 avril 1899.)

On utilise depuis longtemps les débris de porcelaine en en ajoutant une certaine proportion à la pâte neuve. L'auteur emploie la poudre de débris en combinaison avec des argiles grasses prenant à la cuisson des tons aussi clairs que possible. On façonne et cuit comme pour toutes autres pâtes céramiques.

Procédé pour teinter les mortiers ou ciments calcaires. W. Schulthess, à Zurich. — (Br. allemand 113818, du 12 octobre 1899.)

On ajoute à la masse de mortier destiné, par exemple, à la préparation de pierres artificielles, une matière colorante organique jouissant de la propriété de former des laques avec la chaux. Telles sont, par exemple, l'alizarine, la purpurine, la flavopurpurine, la céruléine et d'autres. On peut aussi faire absorber à la masse prise ou à l'enduit une solution de ces matières colorantes.

Procédé de préparation de ciment de Portland à l'aide de scories de haut-fourneau. C. von Forell, à Giessen. — (Br. anglais 16050, du 5 août 1899.)

On chauffe au rouge blanc un mélange de scories de haut-fourneau et de matériaux calcaires en menus fragments. Cette opération rend la masse assez friable pour qu'il devienne facile de la pulvériser. On mélange alors intimement et cuit dans les conditions habituelles. La fritte obtenue est pulvérisée à nouveau et emballée pour l'usage.

CELLULOSE. — PAPETERIE. — PATES A PAPIER

Procédé d'encollage du papier au moyen de savons de résine. D. Peniakoff, à Selzaete (Belgique). — (Br. allemand 113467, du 15 avril 1899.)

On emploie, en général, pour encoller les papiers au moyen de résine, des savons de soude ou de potasse, obtenus en dissolvant la résine dans des lessives d'alcalis caustiques ou carbonatés. L'auteur emploie, pour le même usage, des solutions de résine dans les aluminates de sodium ou de potassium. Avec ces réactifs, il n'est besoin d'ajouter que de petites proportions de sulfate d'alumine ou d'alun ; on peut même se contenter de décomposer l'alumino-résinate par un sel acide ou un acide dilué.

Procédé et appareil pour la carbonisation continue et méthodique du bois. F. Grœndal, à Pittkæranta (Finlande). — (Br. allemand 112932, du 18 juillet 1899.)

Le four à carbonisation se compose de trois compartiments, dont l'un, central, formant cornue proprement dite, est chauffé extérieurement, tandis que les compartiments latéraux servent, l'un à sécher et réchauffer le bois à carboniser, l'autre à refroidir le charbon sortant du moufle central.

Le refroidissement s'effectue à l'aide de gaz indifférents à l'égard du charbon au rouge, tels que ceux qui se dégagent par la calcination même du bois et que l'on a recueillis dans un gazomètre lors des précédentes opérations. Ces gaz, réchauffés au contact du charbon qu'ils refroidissent, servent ensuite, mélangés à de l'air, au chauffage du compartiment à calcination.

Les produits gazeux de cette combustion arrivent dans le troisième compartiment, au contact du bois de la prochaine charge qu'ils achèvent de sécher et portent déjà à une température voisine de celle où la carbonisation se produit.

Les gaz circulent donc en sens inverse des matériaux à transformer en charbons.

Procédé de préparation de solutions de cellulose dans le réactif cupro-ammonique. Société générale pour la fabrication des matières plastiques. — (Br. allemand 113208, du 15 juillet 1899.)

Le brevet décrit un appareil, composé essentiellement d'une série de flacons à deux ou trois tubulures reliés entre eux, permettant de dissoudre la cellulose dans la solution ammoniacale d'oxyde cuivreux au sein d'une atmosphère toujours saturée d'ammoniaque.

Procédé pour durcir le bois et le rendre à la fois hydrofuge et ignifuge. S. Willner, à Londres. — (Br. anglais 10618, du 19 mai 1899.)

Après avoir séché le bois finalement dans le vide à chaud, on le traite par une solution de gélatine et de tungstate de sodium ; le tungstate peut être remplacé par du silicate ou par un autre sel convenable. On comprime le liquide, de manière à faciliter l'absorption par les pores du bois. Finalement, on sèche et traite par des vapeurs d'aldéhyde formique.

On peut aussi appliquer l'aldéhyde par immersion dans des solutions aqueuses de ce réactif et sécher ensuite, de préférence, dans le vide.

Procédé pour rendre la cellulose incombustible. A. G. Winter, à Owensborough Ky. — (Br. américain 655845. — 30 mars. — 14 août 1900.)

Ce procédé consiste à traiter, en présence de vapeur, la cellulose par du sel ammoniac sec.

Procédé de préparation de savons pour l'encollage du papier. C. Rœhr et F. Haupt, à Altona. — (Br. allemand 114819, du 9 juillet 1899.)

On dissout, soit isolément, soit par deux ou plusieurs, dans le résidu concentré du traitement de la cellulose par l'alcali ou par le sulfite, de la résine, une huile ou graisse, du sang et de la gélose du varech. La masse d'encollage ainsi obtenue fournit, avec les réactifs acides, des précipités gélatineux très volumineux, qui retiennent une quantité notable de charge ou de petites fibres entraînées sans cela par l'eau de la pâte.

Procédé de distillation sèche du bois, de la tourbe et autres substances analogues. C. Weyland, à Berlin. — (Br. allemand 114637, du 23 juillet 1898.)

La distillation s'opère par fractionnement. Dans une première phase, la charge des cornues est portée vers 216-225° par un courant de gaz carbonique entraînant des goudrons. On obtient un distillat riche en acétone. On chauffe ensuite plus fort en élevant rapidement la température et interrompant le courant de gaz carbonique goudronneux. On obtient dans ce second temps surtout de l'alcool méthylique et de l'acide acétique.

AMIDON. — SUCRE. — GOMMES

Procédé de séparation ou précipitation du sucre au moyen de chaux vive avec agitation par un courant d'air. A. Bærmann, Berlin. — (Br. allemand 113788, du 28 mars 1897.)

Dans ce procédé, employé en sucraterie pour la précipitation du sucre par la chaux, il faut, pour séparer tout le sucre, un excès de chaux vive qui rend le saccharate difficile à laver. Pour éviter cet inconvénient, il faut mettre la chaux et la solution sucrée en contact intime avec énergique agitation. L'auteur atteint le but en faisant circuler une même quantité d'air, entraînant la chaux en farine très fine, dans un espace clos où, par un second jeu de pompes, le liquide sucré est repris et continuellement projeté en petits filets. Cette double circulation est poursuivie jusqu'à complète précipitation du sucre.

Procédé d'épuration des jus sucrés au moyen de la poudre de zinc cuivrée. A. Verley, à Courbevoie, près Paris. — (Br. allemand 115629, du 6 janvier 1899.)

On traite les jus sucrés chauffés vers 80° C., par le couple zinc-cuivre de Gladstone et Tribe (poudre de zinc traitée par une solution de sulfate de cuivre). Les matières colorantes organiques sont réduites et insolubilisées avec l'agent réducteur. On obtient encore de meilleurs résultats lorsqu'on traite les jus au préalable par l'ozone.

Pour préparer le couple zinc-cuivre, on met la poudre de zinc en suspension dans l'eau et ajoute, en remuant, une solution de sulfate de cuivre dans la proportion de 1 partie de ce sel pour 100 parties de poudre de zinc.

Procédé de saturation des jus de betterave au moyen d'acide carbonique et d'acide sulfureux. Th. Halpaus, à Bielau, près Neisse. — (Br. allemand 115175, du 27 mars 1900.)

La caractéristique du nouveau procédé est la suppression des seconde et troisième saturations, le jus étant, dans une seule opération, carbonaté d'abord jusqu'à une alcalinité de 12 % environ, puis traité immédiatement, sans séparation des boues, par l'acide sulfureux jusqu'à ce que l'alcalinité soit à peine sensible. On peut, cependant, filtrer entre la carbonatation et la sulfitation ; mais cela n'est pas indispensable et on évite, en opérant comme il est indiqué plus haut, les filtrages intermédiaires habituels.

Procédé combiné de précipitation et de purification du sucrate de chaux. A. Bærmann, à Berlin. — (Br. allemand 116447, du 30 janvier 1898.)

Le procédé consiste en une précipitation avec lavage méthodique du saccharate calcaire. La seconde liqueur de lavage d'une opération précédente est concentrée et traitée par la chaux. Le précipité est envoyé dans le filtre-presse en quantité telle qu'il remplisse seulement les 3/4 ou 4/5 de l'espace vide des plateaux.

D'autre part, on traite un jus neuf de mélasse étendue contenant environ 0,5 à 1 % de non-sucre pour 1 1/2 à 2 % de sucre par de la chaux qui insolubilise le sucre jusqu'à 0,5 %. Le schlamm est envoyé avec la liqueur dans le filtre-presse et cette liqueur-mère, beaucoup moins chargée de non-sucre que la précédente, déplace les impuretés du premier précipité, laissant finalement des tourteaux de saccharate assez purs pour qu'on obtienne, par carbonatation et sulfitation, du sucre commercialement blanc.

Procédé de purification électrolytique des jus sucrés. H. Palm et Michalecki et Cie, à Vienne. — (Br. allemand 115630, du 18 avril 1900.)

Le procédé consiste à électrolyser les jus sucrés dans une cellule unique ne contenant aucun diaphragme, en employant comme cathode du mercure ou un alliage très fusible. Dans ces conditions, le métal alcalin, mis en liberté par décomposition des sels des jus, ne se redissout pas instantanément sous forme d'hydrate, comme c'est le cas dans tous les procédés proposés jusqu'ici, qui utilisent des électrodes solides, métal ou charbon. Le métal alcalin forme, avec le mercure ou l'alliage fondu, un amalgame ou alliage qu'on décompose en dehors de la cellule.

Perfectionnement au procédé d'épuration des mélasses employées pour la fabrication des levures pressées. E. Kafka, à Olmutz. — (Br. anglais 15451, du 27 juillet 1899.)

Pour purifier la mélasse destinée à la multiplication des levures, l'auteur la traite en solution convenablement étendue et à une température d'environ 70° C., par une solution d'alun. La mélasse employée peut être neutre, acide ou alcaline. Il se sépare un précipité alumineux, contenant une proportion notable de composés organiques. On passe au filtre-presse et élimine ensuite l'excès d'alun par la chaux.

Procédé de récupération de la gomme. Carl Brimmer, à Munich. — (Br. américain 664529. — — 29 octobre 1900. — 25 décembre 1900.)

Les débris de gomme ou les substances qui en renferment sont mélangés à de l'huile de ricin, le mélange est chauffé à 180-210° C., jusqu'à ce que toute la gomme soit dissoute, on laisse refroidir et verse, en agitant, dans deux fois le volume d'alcool; la gomme est précipitée, on la lave à l'alcool, puis avec une solution faible et chaude de soude caustique, puis à l'eau pure, elle est ensuite comprimée.

ALCOOL. — VINAIGRE. — FERMENTATIONS

Procédé pour épurer la mélasse destinée à l'élevage de la levure ou à la fabrication de l'alcool. A. Marbach, à Vienne, et Dr E. Kafka, à Olmutz. — (Br. allemand 113977, du 3 janvier 1900.)

La mélasse, diluée à 30° saccharimétriques, est chauffée à 70° environ, au moyen de vapeur libre et fortement additionnée d'acide sulfurique pour invertir tout le sucre qu'elle contient encore. L'acide provoque, d'ailleurs, la précipitation d'une partie des albuminoïdes à odeur désagréable. On envoie, dans le jus encore chaud, du gaz sulfureux jusqu'à teneur d'environ 2 grammes SO^2 par litre et traite par une dose de zinc métallique en poudre, correspondant à peu près à l'acidité totale du jus. La poudre de zinc est maintenue, par une bonne agitation, en suspension, dans le liquide chauffé jusqu'à l'ébullition Ce traitement décolore la liqueur dont les écumes brunes passent au jaune pâle. On ajoute du lait de chaux jusqu'à neutralité et envoie, bouillant, au filtre-presse.

La liqueur filtrée, limpide, à peine colorée ou presqu'inodore, est envoyée à la distillerie.

Procédé de fabrication de dextrine, de glucose et d'alcool. P. Magnier, à Billancourt (Seine), et P. A. Brangier, aux Estrées, par La Crèche (Deux-Sèvres). — (Br. anglais, 12241, du 12 juin 1900.)

L'objet du brevet consiste dans la transformation de la cellulose du bois en dextrine, *d*-glucose et alcool. Se reporter au brevet français, Magnier, Brangier et Tissier, p. 175 des brevets de 1900.

Procédé de préparation de l'acide lactique de fermentation au moyen de substances sucrées ou amylacées. Société anonyme des Manufactures de produits chimiques du Nord et E. Boullanger, à Lille. — (Br. anglais, 13439, du 28 juin 1899.)

Voir le brevet français, 285418, page 23 des brevets de 1900.

Procédé d'extraction de la glycérine des résidus de distillation des alcools. Ch. Sudre et Ch. V Thierry, à Paris. — (Br. allemand 114492, du 21 novembre 1899.)

Les résidus d'alambic sont évaporés à une consistance de 33-35° Bé, puis neutralisés par la chaux. On envoie maintenant, dans la liqueur chauffée jusque vers 200°, un fort courant d'air qui entraîne des ammoniaques composés et d'autres produits volatils qui sont recueillis dans un condenseur à acide sulfurique. On laisse tomber un peu la température et achève de distiller sous une pression réduite le plus possible (environ 20 millimètres de mercure). Durant cette période, la plus grande partie de la glycérine distille ; on entraîne le reste au moyen d'un courant de vapeur d'eau surchauffée.

PRODUITS ALIMENTAIRES. — BOISSONS

Procédé d'extraction de l'albumine de la levure au moyen de l'éther et son utilisation comme substance alimentaire. H. Buchner, à Munich, et M. Gruber, à Vienne. — (Br. allemand 113181, du 24 juin 1899.)

La levure pure ou purifiée est soumise dans un appareil en verre, à l'action de vapeurs d'éther qui déterminent l'éclatement de la cellule et mettent en liberté les albuminoïdes qu'elle contenait. On sépare au filtre les débris de cellule, étend la liqueur avec de l'eau et provoque la coagulation de l'albumine par la chaleur.

Appareil et procédé pour la production de levures pures. Emile Barbet, à Paris. — (Br. allemand 111171, du 2 août 1899.)

L'appareil décrit et dessiné dans le brevet consiste en un récipient clos où sont disposés, en étages, une série de plateaux formant cuves à fermentation de grande surface et faible profondeur. Le moût circule de haut en bas, tandis que de l'air pur, marchant en sens inverse, entraîne au fur et à mesure l'acide carbonique formé.

Procédé de préparation d'un extrait de malt de bonne conservation riche en maltose et en diastase active. Dr F. Sauer, à Wandsbeck. — (Br. allemand 113602, du 25 novembre 1898.)

L'extrait de malt, obtenu à douce température, remonté avec du sucre concentré à 50-60° Balling, est, après refroidissement, saturé de gaz carbonique et, après clarification, embouteillé, sous pression du même agent.

Procédé pour conserver durant longtemps le moût de pommes à l'état de cidre doux, en lente fermentation. Société anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de Saint-Denis, Paris. — (Br. allemand 113529, du 13 décembre 1898.)

Lorsqu'on sature du moût de pommes de gaz carbonique et le porte ensuite, pendant un temps très court, vers 50° C., il peut être conservé durant des mois sans altération, à une lente fermentation près. Il est nécessaire d'opérer à l'abri de l'air et avec des vases, appareils, conduites, préalablement stérilisés avec soin.

Procédé de conservation des albuminoïdes de la viande à l'état soluble. J. W. C. Hamilton, à Liverpool, et J. A. Linley, à Sydney (Australie). — (Br. anglais 11763, du 6 juin 1899.)

On extrait de la viande fraîche dégraissée et hachée, par des solutions faiblement alcalines. L'extrait additionné de trioxyméthylène ou d'aldéhyde formique, est chauffé pendant quelques heures à 240-250° Fahr. Après cette digestion, la liqueur neutralisée et filtrée est évaporée à sec ; elle abandonne les albuminoïdes de la viande sous forme soluble.

Procédé de fabrication d'aliments de force à l'aide du sang. J. W. C. Hamilton, à Liverpool, et J. A. Linley, à Sydney. — (Br. anglais 9586, du 6 mai 1899.)

Le sang frais, filtré et additionné de 1 $^0/_0$ de sel marin, est chauffé dans un autoclave argenté ou émaillé, à une température voisine de 340° Fahr, au moyen de vapeur surchauffée. Si le produit doit être employé en conserves, on l'embouteille chaud, bouche et refroidit rapidement. Ainsi traité, le sang reste liquide et peut être absorbé comme aliment, soit seul, soit en mélange, avec thé, café, cacao, solutions d'hypophosphites, limonade, boissons alcooliques, sucrées etc.

Le sang surchauffé constitue un aliment riche pour le bétail : on le répand sur des tourteaux de graines oléagineuses, sur de la drèche, des céréales ou tous autres fourrages.

Procédé de fabrication de conserves de lait. A. Brecher et A. Kittel, à Vienne. — (Br. anglais 9431, du 4 mai 1899.)

On conserve du lait en évaporant à siccité, à une température qui ne doit pas dépasser 40° C. du lait frais, non écrémé, additionné de carbonate de sodium et de sucre. Le produit bien sec est pulvérisé et emballé dans des boîtes étamées.

Procédé pour transformer le lait en une poudre restant soluble et facilement émulsible dans l'eau. C. Jansen, à Stockholm. — (Br. danois 3320, du 26 septembre 1899. *Chem. Ztg.*)

Avant que le lait subisse les opérations ordinaires de dessiccation, on le purifie par centrifugation et le stérilise. On y ajoute alors un ferment soluble, engendré par les bactéries de la caséification, mais débarrassé de tous débris ou germes des bactéries productrices.

Ce ferment soluble peut être produit par *dispora caucasica*, *bacillus peptonificans*, et d'autres encore. Il jouit de la propriété de liquéfier rapidement la caséine du lait. Il suffit de très petites quantités de cette caséase pour conserver à la préparation la propriété de se redissoudre et émulsionner complètement dans l'eau. Elle ne communique au lait aucun mauvais goût, comme il arrive lorsqu'on emploie, dans le même but, des cultures de bactéries en nature. De plus, il suffit d'une faible chaleur pour la rendre inactive.

Composition nutritive sèche pulvérulente à base de jus de viande, d'albumine et de sucre. G. Kothe, à Dresde-Striesen. — (Br. allemand 114907, du 27 février 1900.)

Le jus de viande, obtenu par expression ou décoction, est chauffé avec du sucre à une température supérieure à 100°. Dans le liquide chaud, on délaie rapidement du blanc d'œufs battu en neige ferme avec du sucre. La masse s'enlève en écumes et se concrète en un produit sec, friable, facile à pulvériser, que l'on met en boîte pour être consommé sous cette forme ou que l'on mélange avec du sucre de lait, du malt d'orge, du cacao, de la farine d'avoine, etc.

Procédé pour préparer un aliment amylacé et azoté avec le marron d'Inde. A. Flugge, à Hanovre. — (Br. allemand 114845, du 23 décembre 1899.)

Le marron d'Inde contient environ 27-28 $^0/_0$ d'albumine végétale, 10 $^0/_0$ de résines amères, et d'huile grasse; le reste est formé d'amidon. Il constitue, par conséquent, un aliment assez riche, dont l'amertume interdit seule l'emploi pour l'alimentation. On élimine les résines amères en pulvérisant les marrons et les mettant infuser en vase clos avec de l'alcool ou de l'alcool mélangé d'éther. Après une huitaine de jours de macération à une douce chaleur, on soutire la liqueur. On distille l'alcool, qui retourne à nouveau sur la substance jusqu'à ce qu'il n'enlève plus aucun principe amer. Finalement, on sèche la farine alimentaire.

Fabrication d'une boisson non alcoolique, contenant du gaz carbonique, au moyen de la bière ou d'autres liquides fermentés. Dr A. Muller, à Stuttgart. — (Br. allemand 114744, du 19 décembre 1899.)

Le liquide fermenté, bière ou analogue, débarrassé d'air par un courant de gaz carbonique, est placé dans un appareil clos où l'on fait progressivement le vide, en recueillant le gaz qu'on comprime dans le liquide d'une opération précédente. On chauffe maintenant à basse température en favorisant la distillation de l'alcool par un léger courant de gaz carbonique. Finalement, on sature avec ce gaz le liquide refroidi qu'on embouteille aseptiquement.

Procédé de fabrication d'eaux-de-vie aromatiques au moyen de mouts artificiels. E. Barbet, à Paris. — (Br. allemand 114481, du 3 août 1899.)

Le moût, à base de sucre ou de glucose pur, est acidulé au moyen d'un acide organique. La fermentation achevée, on chauffe doucement la liqueur clarifiée à la température de pasteurisation, vers 60° C., en y comprimant du gaz carbonique, puis on distille. L'eau-de-vie obtenue est aromatisée et vieillie par la chaleur. Les produits volatils formés par l'action du gaz carbonique sous pression sur le moût chaud, recueillis durant la pasteurisation, sont condensés et rajoutés à l'eau-de-vie terminée dont ils augmentent le bouquet.

Procédé de préparation de caséines solubles à l'aide de citrates. « Nutricia, gesellschaft zur herstellung von kindermilch », Berlin. — (Br. allemand 115958, du 3 novembre 1897.)

La caséine du lait fraîchement préparée et encore humide, est broyée avec du citrate trisodique, avec ou sans addition de bicarbonate de sodium ou d'orthophosphate trisodique. On sèche le produit à basse température, le pulvérise et conserve en boites scellées pour l'usage.

Les proportions à employer sont, pour la caséine coagulée au moyen de présure, de 1 litre de lait frais centrifugé et débarrassé le plus possible de matière grasse, d'environ :

Citrate sodique légèrement alcalin	2,5	grammes
ou citrate neutre	2,5	»
et bicarbonate de sodium	0,25	»
ou citrate neutre	1,5	»
Phosphate trisodique	1,0	»

Le produit se remet facilement en émulsion dans l'eau légèrement tiédie.

Procédé de fabrication de margarine à l'aide du lait concentré. « Dusseldorfer margarinewerke » Société anonyme, à Dusseldorf. — (Br. allemand 115173, du 9 mars 1900.)

Pour communiquer à la margarine l'arome du beurre naturel, on y incorpore une certaine proportion de lait préalablement concentré dans le vide à la moitié environ de son volume primitif. Dans ces conditions, les constituants se mélangent aisément et le lait ne tend pas à ressuer, comme il arrive lorsqu'il est employé dans son état de dilution naturel.

Procédé de fabrication d'un aliment à base de caséine facile à digérer. L. Sell, à Passing, près Munich. — (Br. allemand 116387, du 2 août 1899.)

On soumet à l'action du ferment du Kephir (Koumiss) un mélange de caséine fraîchement précipitée et de sucre de lait, ou de petit-lait à concentration convenable. Après fermentation, on neutralise par un alcali, ajoute des sels nutritifs et fait absorber le liquide par une masse de biscuit sèche. On dessèche à douce température.

Procédé de préparation d'un aliment analogue à l'extrait de viande à l'aide de levure soumise à l'action de ferments du genre aspergillus. Dr G. Eichelbaum, à Berlin. — (Br. allemand 116127, du 16 décembre 1899.)

La levure de bière ordinaire, levure de brasserie ou de distillerie, est tuée par l'action de la chaleur. Le produit en bouillie épaisse, qu'on peut aussi préparer en empâtant des levures sèches — est ensemencé avec les spores de l'aspergillus orizæ ou wentii et abandonné à lui-même durant une dizaine de jours à une température de 32-38°. Il convient, pour favoriser la multiplication du ferment, d'ajouter des sels comme phosphate de soude, trace de sulfate de magnésie, etc. La fermentation achevée, on ajoute environ 10 parties de sel marin pour 100 de levure sèche mise en œuvre, et laisse en contact encore durant deux jours. On reprend par l'eau chaude, filtre, presse et concentre le liquide clarifié à consistance de sirop Ce produit offre beaucoup de ressemblance avec les extraits de viande usuels et s'emploie aux mêmes usages.

Procédé pour détruire la matière amylacée du cacao. J. Apt, à Berlin. — (Br. allemand 116173, du 30 janvier 1900.)

Les amandes de cacao sont réduites en poudre grossière. On les délaie en bouillie dans l'eau froide et verse dans de l'eau bouillante pour gonfler le grain d'amidon et le transformer en empois. On sèche celui-ci dans le vide et le soumet à une torréfaction vers 130-140°, de manière à solubiliser ou caraméliser l'amidon sans altérer aucun des autres constituants de l'amande.

L'opération réussit plus complètement lorsqu'on a d'abord éliminé complètement la matière grasse, beurre du cacao. Le cacao ainsi traité ne contient plus que 2 à 3 °/₀ de substance saccharifiable. On peut l'employer sous cette forme ou lui restituer sa substance grasse et ajouter de l'albumine sèche pour le rendre plus aisément émulsible.

Procédé de vieillissement des liquides alcooliques. J. A. H. Hasbrouck, à New-York. — (Br américain 657698. — 5 août 1899. — 11 septembre 1900.)

Ce procédé consiste à injecter de l'oxygène sur les vapeurs alcooliques au fur et à mesure de leur formation dans l'alambic.

CORPS GRAS. — SAVONS

Procédé de préparation d'un savon en gelée. J. Stockhausen, à Crefeld. — (Br. allemand 113433, du 18 janvier 1898.)

Lorsqu'on traite l'huile de ricin par l'acide sulfurique et, qu'après élimination de l'excès d'acide sulfurique, on ajoute de l'alcali jusqu'à ce que le produit s'émulsionne facilement dans l'eau et donne, avec un petit excès d'alcali, des solutions limpides, on obtient les sulfoléates ordinaires, employés pour la teinture en rouge turc. On peut aussi, après séparation de l'acide sulfoléique sous forme d'huile, y ajouter les 2 % environ d'alcali nécessaire pour la solubilisation.

L'auteur a reconnu que, si l'on traite le sulfoléate par une forte proportion relative d'alcali et qu'on neutralise ensuite à chaud, il ne se produit plus la décomposition connue avec mise en liberté d'acide ricinoléiquesulfonique liquide. Il s'est formé un produit nouveau, qui se sépare à l'état solide, gélatineux.

Exemple de préparation : On abandonne durant 24 à 48 heures, dans un endroit frais, en le remuant de temps à autre, un mélange de 100 parties d'huile de ricin avec 30 parties d'acide sulfurique, à 66° Bé. On ajoute au produit d'un seul coup, en remuant énergiquement, 60 parties de lessive de soude caustique à 36-37° Bé. La préparation s'échauffe ; elle est en liquide jaune, limpide. On l'abandonne, durant quelques jours, à elle-même, jusqu'à cristallisation du sulfate de sodium et séparation du savon. On décante celui-ci et le cuit jusqu'à cessation d'écumes. Il se prend par refroidissement en une masse analogue à de la gélatine.

Procédé de préparations de savons au sel ammoniac. O. Seeber, à Stuttgard. — (Br. allemand 113895 du 13 octobre 1899.)

L'auteur prépare des savons à caractère acide en saponifiant en partie un acide gras. On ajoute à 100 parties d'un pareil savon de 100 à 150 parties de sel ammoniac, auquel on a enlevé, par un chauffage préalable, la plus grande partie de sa teneur en eau (?). Après refroidissement, on réduit la masse en copeaux avec les machines habituelles et mélange une proportion de ce savon avec du savon ordinaire.

Les produits obtenus dégagent de l'ammoniaque seulement à l'usage, au contact de l'eau.

Procédé pour séparer les corps gras et les huiles des eaux de condensation. Addition au n° 112512. J. Schwager, à Berlin. — (Br. allemand 115744, du 26 septembre 1899.)

Le procédé actuel est un perfectionnement au procédé du brevet 112512, spécialement applicable aux eaux de condensation des machines à vapeur à haute pression qui entraînent l'huile et divers produits de décomposition ou émulsion. On traite ces eaux par une quantité de chaux suffisante pour fixer tous les acides gras, soit environ 400 grammes de CaO pour 1 000 kilogrammes d'eau de condensation. On réchauffe celle-ci pour déterminer l'agglomération partielle du précipité et passe au filtre monté avec du charbon bitumeux en menus fragments. L'eau coule limpide, complètement privée de particules grasses.

Procédé pour dégraisser les eaux de condensation ou autres eaux résiduaires quelconques. Dr G. Fr. Meyer et A. Kuhne, à Brunswick — (Br. allemand 114489, du 15 août 1899.)

Pour réunir les corps gras ou lubrifiants minéraux en suspension, les auteurs ajoutent à l'eau, de préférence à chaud, une certaine quantité de dissolution de savon, puis ils déterminent la précipitation d'un savon calcaire en délayant dans le liquide une proportion convenable de chaux vive, de chaux éteinte ou de lait de chaux. Les flocons de savon insoluble entraînent toutes les matières grasses en suspension ; on les recueille au filtre-presse ; l'eau épurée retourne en fabrication, le schlamm de savon calcaire est traité pour séparation des corps gras.

Procédé de transformation de l'acide oléique contenu dans les huiles ou corps gras en un acide gras solide. P. Wunder, à Leipzig. — (Br. allemand 116695, du 4 mai 1899.)

La graisse, épurée ou non, est chauffée vers 80 — 90° C., dans un récipient en fer et traitée par 1 à 3 % d'acide sulfurique à 66° Bé. On envoie dans la masse un courant de vapeur surchauffée à 150° environ, en même temps qu'on chauffe extérieurement jusqu'à ce que la température de la masse atteigne 120°. On ajoute à ce moment une nouvelle dose de 4 à 12 % d'acide sulfurique et maintient la température durant un temps plus ou moins long, selon la nature de la graisse en traitement. Pour les graisses animales, on peut pousser jusque vers 150° C. Lorsque l'opération est à point, on coule le produit dans un chaudron en cuivre, lave à l'eau bouillante et isole le corps gras, suivant les méthodes connues. L'acide glycérine-sulfurique, qui prend naissance au cours de l'opération, est entièrement transformé en un goudron charbonneux avec dégagement d'acide sulfureux.

CIRES. — RÉSINE. — VERNIS. — CAOUTCHOUC. - GUTTA. — CELLULOID

Procédé de fabrication d'un substitut (factice) pour le caoutchouc. W. E. Sharps et R. H. Chase, à Philadelphie. — (Br. allemand 112934, du 9 février 1899.)

Le factice, préparé suivant le procédé connu, en cuisant l'huile de lin avec du soufre, est soumis à la saponification par l'eau sous pression. On en sépare la glycérine et traite une seconde fois le produit par du soufre à chaud.

Procédé de fabrication d'un substitut pour l'ébonite, la fibre vulcanisée et autres matériaux analogues employés comme isolants. A. Smyth, à Brockley (Kent). — (Br. allemand 112685, du 10 octobre 1899.)

On ajoute à la paraffine diverses substances, comme l'aldéhyde formique, acétique, la paraformaldéhyde, du phénol, de l'alcool amylique saturé de gaz chlorhydrique ou sulfureux, etc. (?). Le tout formerait une matière isolante pouvant remplacer l'ébonite, en particulier, dans l'électrotechnie.

Vernis à base de copal. J. Baetz, à Harbourg. — (Br. allemand 112856, du 2 mars 1899.)

On expose du copal finement pulvérisé en couche mince à l'action de l'air. La modification cherchée est plus rapide lorsque l'air est chauffé vers 60° environ. On rend ainsi les parties du copal encore molles solubles directement dans l'huile de lin, la substance dure et insoluble donnant des vernis plus siccatifs.

Procédé pour séparer l'oxyline (huiles oxydées) des fibres ou supports ayant servi à augmenter la surface d'oxydation des huiles — Addition au brevet 92086. Oxylin Werke Actien Gesellschaft, Leipzig. — (Br. allemand 111291, du 29 octobre 1899.)

On a décrit dans le brevet 92086 un procédé d'oxydation des huiles, consistant à les faire absorber par un support solide, de préférence une fibre textile sous forme d'étoupe, ouate, par exemple, et à exposer la fibre ainsi imprégnée à l'oxydation par l'air chaud. On recommence plusieurs fois l'opération jusqu'à ce que le poids de l'huile oxydée surpasse sensiblement celui du support D'après le brevet 92086 on passe la masse obtenue entre des cylindres laminoirs qui la broient et détruisent la structure fibreuse du textile. Il est préférable de régénérer celui-ci. A cet effet, on traite le produit par un solvant qui gonfle l'oxyline ; on arrive à cet état à la séparer mécaniquement d'avec la fibre, qui peut être utilisée à plusieurs reprises.

Il est d'ailleurs avantageux, après que l'on a imprégné la fibre de l'huile siccative, d'essorer fortement, de manière à ne laisser qu'une couche infiniment mince d'huile à oxyder à la surface de la couche d'oxyline déjà faite. L'oxydation est plus rapide et complète que lorsque la couche d'huile est plus épaisse.

Procédé de fabrication d'un enduit ou vernis résistant aux intempéries. Dr H. Lœsner, à Eisenach. — (Br. allemand 114398, du 20 mai 1899.)

On sait que les mixtures de ciment et de goudron constituent d'excellents enduits préservatifs de la rouille, pour les pièces en fer. Toutefois, on n'a pas réussi à rendre pratiques ces sortes d'enduits parce que le ciment ne se délaie pas en bouillie assez homogène et fine et s'étale mal, donnant des paquets ou plaques qui s'écaillent facilement une fois secs. D'autre part, le goudron reste trop longtemps fluide et coule au soleil.

L'auteur associe le goudron et le ciment de la manière suivante, qui évite ces inconvénients. Il délaie du ciment mélangé d'argile ou de colorants, d'oxydes, etc., avec une peinture ordinaire à l'huile de lin cuite. Les pièces reçoivent une première couche de ce vernis, après quoi on recouvre d'une peinture à base de goudron.

Procédé de préparation de vernis au copal George C. Lyman, à New-York. — (Br. américain 655409. — 9 mai 1899. — 7 août 1900.)

La gomme copal est traitée à chaud et sous pression par de l'alcool méthylique d'une part, par de l'acétone d'autre part, les solutions sont ensuite mélangées.

Procédé de préparation d'une substance destinée à remplacer le celluloïde. John E. Thornton et Charles F. S. Rothwell, Manchester. — (Br. américain 654688. — 26 août 1899. — 31 juillet 1900)

On obtient une substance transparente et flexible en évaporant une solution d'oléate d'aluminium dans le benzol, par exemple.

Même sujet. Mêmes auteurs. — (Br. américain 654689. — 26 août 1899. — 31 juillet 1900.)

Au lieu d'oléate d'aluminium on se sert d'oléate de zinc.

Procédé de préparation d'un caoutchouc factice. G. Verbecknoes, à Paris. — (Br. allemand 113638, du 30 août 1898.)

On mélange du caoutchouc naturel avec un factice et avec diverses substances hétérogènes : lessive de soude caustique, acide oléïque, de l'huile minérale obtenue par distillation des schistes bitumineux de Saint-Champ, gélatine glycérinée phosphate de chaux, tannin et bitume.

Procédé de préparation d'un vernis pour imperméabiliser les étoffes, papiers et tous autres objets souples. E. Cassanella, à Voltri (Italie). — (Br. allemand 114488, du 16 juillet 1899.)

On réduit au feu de l'huile de ricin au quart de son volume primitif. Le résidu est dissous dans de la benzine, des hydrocarbures minéraux légers ou de l'alcool. Cette solution étendue au pinceau ou au spreader sur les étoffes de lin, coton, laine, soie, les recouvre d'un enduit brillant, imperméable, résistant à la chaleur et restant indéfiniment souple.

Procédé de fabrication de solutions de gomme laque. B. Pfeiffer, à Breslau. — (Br. allemand 112857, du 17 septembre 1899.)

La gomme laque à dissoudre est disposée dans un panier plongeant dans un récipient alambic garni d'alcool, de manière à immerger complètement la laque. Celle-ci se dissout rapidement au début surtout à chaud, puis peu à peu la dissolution se ralentit, et vers la fin devient quasi-nulle, bien que le vernis ne soit pas encore saturé. On dispose alors le panier de manière à ce qu'il ne plonge plus dans l'alcool, et à ce qu'il reçoive le liquide condensé dans le réfrigérant à reflux qui surmonte l'appareil.

Procédé de préparation de cire à cacheter. C. Prusse, à Lodz, Russie. — (Br. allemand 114530, du 18 février 1899.)

La cire nouvelle est obtenue en remplaçant la résine, utilisée dans les cires à cacheter ordinaires, par un sel alcalin, alcalino-terreux ou métallique d'un acide résinique comme l'acide abiétique. On y ajoute éventuellement des hydrocarbures insolubles d'origine minérale (paraffines, cérésines des sels ou savons d'acides gras et les charges habituelles : craie, magnésite, spath pesant, blanc de zinc, terre d'infusoires, ocres ou autres couleurs minérales.

Procédé de préparation d'une huile siccative à base de pétrole. « Weygang's Oil Products, Cº Limited », Londres. — (Br. 114977 du 9 mai 1899.)

A une solution de résine dans le pétrole chaud, on ajoute l'oxyde d'un métal alcalino-terreux en quantité insuffisante pour saponifier la totalité de l'acide résinique. En remplaçant tout ou partie de la terre alcaline par un oxyde métallique, comme l'oxyde de zinc par exemple, on obtient des enduits encore plus siccatifs. On a reconnu que les meilleurs résultats s'obtiennent avec des pétrole bruts, non purifiés.

Procédé de préparation d'un fixatif. L. Chialiva et J. Dupont, à Ecouen (France). — (Br. allemand 113915, du 6 juin 1899.)

On dissout de la caséine dans de l'alcool méthylique, ou mieux l'on additionne une solution de caséine dans le borax avec du méthylène exempt d'acétone. Ce fixatif ne sèche pas trop rapidement et donne de beaux vernis mats.

Procédé de fabrication de cire minérale au moyen de charbons bitumineux. « Addition au nº 101373, Montanwachsfabrik » Société anonyme, à Hambourg. — (Br. 116453, du 10 octobre 1899.)

On extrait, d'après le brevet 101373 une cire minérale, formée par un mélange d'hydrocarbures non saturés et d'acides, de certains charbons bitumineux traités par la vapeur d'eau surchauffée. Le produit est purifié par rectification à la vapeur d'eau ou de préférence dans le vide. Lorsque le vide est poussé assez loin, par exemple vers 10 millimètres de mercure, la distillation s'effectue sans aucune décomposition.

Procédé de fabrication d'une masse plastique. F. G. Kleinsteuber, à Pankow, près Berlin. — (Br. allemand 114029, du 8 août 1899.)

Dans la fabrication de produits plastiques, au moyen de solutions de résines diverses, il est intéressant de conserver dans la masse les produits mucilagineux qui se séparent d'habitude avec les écumes et dont la présence communique aux objets fabriqués des qualités de souplesse et de flexibilité avantageuses. A cet effet, on ajoute à la composition une solution d'acétone brute. Après 24 48 heures on évapore la solution à sec.

Procédé de fabrication d'une masse pouvant remplacer ou imiter diverses substances comme le bois, le cuir, le fer ou le caoutchouc. E Kingscote, à Portman-Square (Angleterre).

La fibre de laine cardée, de préférence à l'état de plaques feutrées est soumise à une sorte de tannage par une solution de tannin d'écorce de chêne ou autre, ou par des sels de chrome, etc. On l'imprègne ensuite avec des solutions d'huile de ricin nitrée, d'huile de lin ou de nitrocellulose ou analogues, dissoutes ou étendues dans de l'acétone. Un mélange de ce genre est connu dans le commerce sous le nom de « Velvril ».

Procédé de préparation d'un cuir artificiel. Virth et Cie, à Francfort et Berlin. — (Br. allemand 111654, du 28 décembre 1898.)

Le produit connu sous le nom de ciment de *linoléum*, obtenu par oxydation de l'huile de lin ou d'autres huiles siccatives et mélangé éventuellement de résines, est traité par la benzine ou d'autres solvants analogues dans un broyeur à boulets. Après quelques heures de rotation, on obtient une sorte d'émulsion dans laquelle on trempe ou avec laquelle on enduit au sparadrapier les étoffes, canevas, feutres, etc. Après évaporation du solvant, on comprime entre des plateaux de presse ou des rouleaux en une ou plusieurs épaisseurs.

Procédé pour transformer les tissus de fibres végétales, en particulier les tissus de coton en une masse analogue au parchemin. Erste Œsterreichische Sodafabrik, à Hruschau. — (Br. allemand 115856, du 22 octobre 1899.)

Le nouveau produit, substitut du parchemin, du celluloïde, de la gutta ou du caoutchouc s'obtient en traitant les tissus de coton par la soude caustique, et exposant à l'action des vapeurs de sulfure de carbone. Le tissu prend une apparence cornée et une teinte jaune brune ; on le passe à l'eau et le sèche à la température ordinaire d'abord, puis vers 100° C Il est alors roide et cassant. On lui rend sa souplesse en le passant dans une solution à 5 % d'acide acétique, lavant et séchant. Ce produit peut être blanchi au chlorure de chaux puis teint en nuances quelconques. Il est souple à froid et devient tout à fait plastique et malléable à chaud. On peut le former et le décorer de dessins en relief par passage entre des cylindres chauds.

Procédé de préparation d'une substance analogue au celluloïde. Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Bruning à Hœchts s/M. — (Br. anglais 15355, du 26 juillet 1999.)

On obtient une substance analogue au celluloïde et pouvant se façonner par les mêmes procédés en tubes, plaques et autres articles, utilisable aussi comme support de couche sensible photographique, en dissolvant 1,8 parties de nitro-cellulose dans 16 parties d'acide acétique cristallisable chaud et ajoutant 5 parties de gélatine. Lorsque cette dernière est bien gonflée dans la masse, on ajoute 7 parties 1/2 d'alcool à 96 %. On moule le produit ou l'étend, après l'avoir convenablement dilué, sur des plaques de verre. Après dessiccation on lave à l'eau contenant un peu de soude caustique, puis sèche à nouveau. Les plaques ainsi obtenues sont inaltérables ; elles n'agissent pas sur les substances photogéniques et ne se gondolent pas au lavage.

Liquide dissolvant pour surfaces de celluloïde. Ademar N. Petit, à Newark, N. J. — (Br. américain 662961. — 27 octobre 1899. — 4 décembre 1900.)

Ce liquide est formé d'un acide gras, l'acide oléïque par exemple, et d'acétate d'amyle ou un autre solvant du celluloïde.

Hydrocarbure liquide. G. Taylor et Isaac Ray, à Londres. — (Br. américain 663370. — 6 février 1899. — 4 décembre 1900.)

On obtient un hydrocarbure propre à la fabrication du gaz d'éclairage en mélangeant à du pétrole brut, de l'huile de noix de coco et de la gazoline ayant un point d'inflammabilité situé près de 66° Fahr.

COMBUSTIBLES. — ÉCLAIRAGE. — GAZ

Corps incandescents électriques obtenus au moyen de conducteurs de seconde classe (devenant conducteurs à chaud). W. Bœhm, à Berlin.

Le procédé est imité de celui qu'emploie Auer pour la fabrication de ses manchons. Il consiste à imprégner des filés ou tissus en matériaux convenables avec les solutions des nitrates ou d'autres sels des oxydes qui doivent constituer le squelette conducteur. Si la composition doit comprendre des métaux à l'état finement divisé, de l'iridium, par exemple, on ajoute ceux-ci à la liqueur assez épaissie pour les maintenir en suspension ou bien on les ajoute sous forme de sels solubles ou insolubles, faciles à réduire.

Procédé de fabrication de corps incandescents électriques. P. Scharf, à Berlin. — (Br. allemand 113052, du 1er juin 1898.)

Dans la confection des corps incandescents électriques par forte compression des matériaux dans une matrice en acier on forme les extrémités du filament — ou du corps de forme quelconque — qui doivent être reliées aux bornes de la canalisation, au moyen de matériaux plus conducteurs que ceux qui composent la partie médiane incandescente. Ces extrémités restent, durant l'incandescence, relativement plus froides, ce qui assure une plus longue durée de l'ensemble.

Procédé de distillation sèche des bois, charbons de terre, tourbes, et autres analogues dans une cornue tournante. E. Larsen, à Copenhague. — (Br. allemand 113024 du 27 mai 1899.)

La cornue rotative où s'effectue la calcination est en communication avec l'appareil de condensation des produits volatils et de magasinage des gaz dégagés au moyen d'une série d'ouvertures pratiquées sur le pourtour de l'un des fonds du cylindre. Ces ouvertures sont disposées de manière à ce que l'une d'entr'elles seulement soit, à chaque instant, en communication avec la tuyauterie de dégagement.

Dès que l'orifice suivant prend à son tour la communication, l'ouverture précédente se forme automatiquement.

Procédé et appareils pour la distillation continue du goudron. Addition au brevet 99379. Dr H. Hirzel, à Leipzig-Plagwitz. — (Br. allemand 112451, du 24 juil et 1898.)

L'appareil et le procédé décrit au brevet 99379 pour l'extraction des benzines absorbées par les huiles lourdes, dites huiles de lavage des gaz de fours à coke ou autres analogues, s'appliquent à la distillation continue du goudron de toutes origines, goudrons de houille, d'anthracite, d'asphalte, de bitumes, de bois, tourbe, résines, etc.

Les goudrons, après avoir passé dans un réchauffeur, arrivent dans les colonnes à distillation où ils coulent sur des tuyaux chauffés à 100-115° dans le séparateur à huiles légères, à 150-160° s'il s'agit d'huiles moyennes, à 175-180° si l'on veut recueillir des huiles lourdes. En sens inverse circule un courant de vapeur d'eau surchauffée qui entraîne les vapeurs d'hydrocarbures, phénols ou autres produits volatils du goudron, qui se séparent ainsi à des températures bien plus basses que par distillation directe.

Procédé pour la distillation continue des huiles minérales, goudrons, etc. Addition au nº 99379. Dr H. Hirzel, à Leipzig-Plagwitz. — (Br. allemand 114490, du 19 novembre 1899 (Voir brevet précédent.)

Pour entraîner les portions volatiles des goudrons, huiles minérales et analogues, l'auteur, suivant le procédé breveté sous les nos 99379 et 109915, se sert d'un courant de vapeur d'eau.

Dans certains cas il en résulte un inconvénient, les huiles entraînées faisant avec l'eau des émulsions qui se résolvent mal. On peut alors se servir d'un contre-courant d'air chaud, au lieu de vapeur d'eau. Si l'air était dangereux, à cause de risques d'explosions avec des vapeurs d'hydrocarbures légères, on le remplacerait par un gaz inerte, préalablement réchauffé.

Procédé de préparation de surfaces pour l'inflammation d'allumettes de sûreté. Dr J. Craveri, à Buenos-Aires. — (Br. allemand, 114279 du 19 novembre 1897.)

La pâte à inflammation, servant à enduire les surfaces pour friction, ne contient ni phosphore amorphe, ni composés phosphorés. Elle est à base de sulfocyanures. Voici comme exemple une des compositions employées :

Sulfocyanure métallique	2 parties
Acide persulfocyanique	1 »
Xanthogénate.	0,5 »
Sulfure d'antimoine	4 »

Le tout est empâté avec une solution de gélatine contenant 1 partie environ de gélatine sèche. On étend la composition à chaud avec un pinceau.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Analysés par M. Gerber

A. — BREVETS ALLEMANDS ACCORDÉS PAR L'OFFICE DE BERLIN DU 7 NOVEMBRE AU 31 DÉCEMBRE 1900

Analysés par M. Gerber

Procédé de préparation d'acides carboxyalcoylanthraniliques. Farbenfabriken « anciennement » F. Bayer et Cie. — (Br. 113762, du 2 juillet 1899.)

G. Schmidt a décrit dans le *Journal fur Praktische Chemie*, 36, p. 370 [1] les éthers monoéthylique et monométhylique de l'acide carboxylanthranilique du type :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} CO.\ OH \\ AzH.\ CO.\ O\ (Alcoyle). \end{array} \right.$$

Il obtient ces composés en faisant agir l'alcool, en présence d'agents éthérifiants, sur l'acide isatoïque ; les rendements sont faibles, en particulier dans le cas de l'éther éthylique. En même temps il se forme des éthers anthraniliques.

Les auteurs ont trouvé une méthode presque quantitative pour obtenir les éthers carboxylanthraniliques. Elle consiste à préparer d'abord par l'action des alcoolates de sodium ou de potassium sur les dérivés de substitution halogénés à l'atome d'azote de la phtalimide :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ C(AzCl) \end{array} \right\rangle O$$

Les éthers carboxyanthraniliques dialcoylés ainsi obtenus se saponifient aisément par la potasse alcoolique, en donnant l'éther carboxyanthranilique monoalcoylé correspondant.

Procédé de préparation de dérivés méthylhalogénés d'acides oxycarboniques aromatiques et de leurs éthers simples ou composés. Farbenfabriken « anciennement » F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. 113723, du 15 janvier 1899.)

On fait agir de l'aldéhyde formique ou un composé fournissant cet aldéhyde par dédoublement, sur un acide ou éther oxycarbonique aromatique, en présence d'un hydracide halogéné en solution concentrée. On obtient ainsi un composé contenant le reste CH^2Cl, CH^2Br, etc. Avec l'acide salicylique, l'aldéhyde formique (paraldéhyde ou méthylal) et l'acide chlorhydrique, on obtient le composé :

$$C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} OH \\ CO^2H \\ CH^2Cl \end{array} \right.$$

L'atome halogéné du reste méthylhalogéné étant très amovible, ces composés se prêtent à une foule de réactions intéressantes pour la fabrication des colorants.

Procédé de préparation de quinonimides de la série anthracénique. Farbenfabriken « anciennement » F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. 113724, du 5 octobre 1899.)

Lorsqu'on fait agir, suivant le procédé du brevet 108362, du sesquioxyde de soufre sur l'acide dinitro-anthrarufinedisulfonique ou dinitrochrysazinedisulfonique, on obtient par réduction les acides diamidés correspondants. On s'est proposé de limiter la réaction aux quinonimides formées transitoirement dans cette préparation.

On chauffe pendant 1/2 heure environ, à 50-60° C., une dissolution de 25 kilogrammes d'acide dinitro-anthrarufinedisulfonique dans 500 kilogrammes d'acide sulfurique fumant à 20 % d'anhydride, avec 5 à 6 kilogrammes de soufre. On laisse refroidir et étend avec 300 kilogrammes d'acide sulfurique à 60° Bé en empêchant toute élévation de température. Après une douzaine d'heures, la quinonimide se sépare en aiguilles bleues très brillantes.

Préparation d'acides amidophénylglycinesulfoniques et de leurs homologues. Farbenfabriken « anciennement » F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. 113941, du 18 juin 1899.)

En faisant agir l'acide monochloracétique sur les acides m-diaminesulfoniques, on obtient des glycines sulfoconjuguées.

Exemple : A la solution de 60 kilogrammes de m-phénylènediaminesulfonate de sodium dans 300 litres d'eau, on ajoute 40 kilogrammes d'acétate de sodium cristallisé et 30 kilogrammes d'acide monochloracétique. On chauffe durant 3 heures vers 80-100°. La solution d'acide amidophénylglycinesulfonique obtenue est utilisable directement pour la préparation de colorants.

(1) Voyez aussi *Berichte*, 22, p. 1674.

Procédé de préparation d'éther méthylanthranilique. Addition au n° 110386. ERNST et HUGO ERDMANN. — (Br. 113942, du 1er janvier 1899.)

L'acide acétanthranilique est traité par l'alcool et l'acide chlorhydrique ou bien l'on fait agir un éther halogèneméthylique sur le sel d'argent de l'acide anthranilique. On obtient, dans le premier cas, le chlorhydrate de l'éther méthylanthranilique, dans le second, un sel de l'éther acétméthylanthranilique. On en isole l'éther par les procédés connus.

Procédé de préparation de l'acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol $\beta_2\beta_3$ disulfonique. FARBENFABRIKEN « anciennement » F. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. 113944, du 24 mars 1899.)

La réduction de l'acide $\alpha_1\alpha_4$ dinitronaphtaline $\beta_2\beta_3$ disulfonique en acide diamidé s'effectue facilement sous l'action d'un sulfite, bisulfite ou autre analogue.

On mélange 200 kilogrammes du sel de sodium du dérivé dinitré aux 400 litres d'eau et 1100 kilogrammes d'une solution à 40 $^0/_0$ de sulfite de sodium. On chauffe en autoclave entre 100 et 150° C. L'acide diamidé est isolé, par les moyens habituels, sous la forme de sel de sodium acide.

Procédé général de préparation d'acides sulfoniques. ERNTS LAMBERTS, à Berlin. — (Br. 113784, du 7 février 1899.)

L'auteur emploie comme agent de sulfoconjugaison le polysulfate de la formule $MeH^3 (SO^4)^2$ obtenu en chauffant le bisulfate avec de l'acide sulfurique. Ce polysulfate est d'un emploi plus commode que le bisulfate en raison de son point de fusion peu élevé, 95-100°.

On a déjà signalé et utilisé le bisulfate ajouté en certaine proportion à l'acide à 66° B^6, comme substitut de l'acide fumant pour les sulfoconjugaisons. (Voir *Bulletin de la Soc chim.*, de Paris, 25, p. 333.) Toutefois, si le polysulfate $MeH^3 (SO^4)^2$ se forme transitoirement dans ces circonstances, ce n'est que vers la fin de la réaction qui, dans ces conditions, exige l'emploi de températures élevées (200 à 300°); c'est surtout l'acide sulfurique qui agit dans ce cas.

Le brevet décrit des applications du nouveau (?) procédé de sulfonation à la fabrication des acides benzolmono, di et trisulfoniques et des acides α et β naphtalinesulfoniques.

Procédé de préparation d'isonitroso-éthényldiphénylamidine. J. R. GEIGY, à Bâle. — (Br. 113848, du 18 juillet 1899.)

Le chloral et l'aniline réagissent, comme l'a montré Wallach (*Berichte*, 5, p. 251), en donnant naissance à la trichloréthylidènediphénamine :

$$(CCl^3).\ CH : (AzH.\ C^6H^5)^2.$$

La réaction s'accomplit de la même manière avec l'hydrate de chloral. Lorsqu'on la réalise en présence de chlorhydrate d'hydroxylamine Dans ces conditions, le groupe aldéhydique agit sur l'hydroxylamine pour donner la trichloraldoxime de Victor Meyer (*Liebig's Ann.*, 264, p. 118) et les atomes de chlore à leur tour entrent en réaction. On obtient finalement l'isonitroso-éthényldiphénylamidine :

$$\begin{matrix} C^6H^5.\ AzH \searrow & & \nearrow H \\ & C - C & \\ C^6H^5.\ Az \nearrow\!\!\!\nearrow & & \searrow\!\!\!\searrow AzOH \end{matrix}$$

Ce composé, sous l'influence de l'acide sulfurique concentré et chaud perd de l'ammoniaque et se transforme en un dérivé isatinique que l'on peut, par des réactions nettes, transformer en isatine ou en indigo.

Procédé de préparation d'une thio-amide de la formule :

$$\begin{matrix} C^6H^5.\ AzH \searrow & & \nearrow AzH^2 \\ & C - C & \\ C^6H^5.\ Az \nearrow\!\!\!\nearrow & & \searrow\!\!\!\searrow S \end{matrix}$$

J. R. GEIGY, à Bâle. — (Br. 113978, du 18 juillet 1899.)

Lorsqu'on traite l'hydrocyancarbodiphénylimide pour le transformer en nitrile, suivant les indications des *Annales de Liebig*, 184, p. 292 (1), l'hydrogène sulfuré agit sur la thioamide formée et engendre une proportion importante d'un dérivé phénylé du composé $CS(AzH^2)$. $CS(AzH^2)$ (rubéanhydride rubéanwasserstoff) :

$$\begin{matrix} C^6H^5.\ AzH.\ C : AzC^6H^5 + 2\ H^2S = & C^6H^5.\ AzH.\ C : S & \\ | & | & + \quad C^6H^5.\ AzH^2 \\ Az = C & H^2Az.\ C : S & \end{matrix}$$

Si l'on opère avec du sulfhydrate d'ammonium récemment préparé, incolore, c'est surtout ce composé qui prend naissance. Au contraire, avec le sulfhydrate jaune, on obtient la thio-amide cherchée :

$$\begin{matrix} C^6H^5.\ AzH.\ C : Az.\ C^6H^5 \\ | \\ H^2Az.\ C : S \end{matrix}$$

La nouvelle combinaison conduit à des dérivés isatiniques et à l'indigo.

Procédé de préparation d'acidyldérivés des colorants du groupe des leucothionines. GEORG. COHN, à Goerlitz. — (Br. 113721, du 1er juin 1899.)

On acidyle le sel double stable à l'air d'une leucothionine (leucodérivé du bleu de méthylène par

(1) Voir aussi *Berichte*, 23, p. 158.

exemple, voir Bernthsen, *Ann. de Liebig*, 230, p. 150), au moyen d'anhydride ou de chlorure d'acide, en présence de pyridine ou d'une autre base tertiaire. Le brevet 103147 décrit un acétylleucobleu de méthylène. Nous avons préparé depuis d'autres acidyldérivés qui présentent sur l'acétylleucobleu des avantages soit de stabilité (benzoyle ou anisyledérivé), soit d'activité thérapeutique (valéryle). On prépare de même les acidyldérivés d'autres leucothionines, leucobleu d'éthylène, leucométhyltoluthionine, en particulier à l'état de sels doubles zinciques.

Ces composés sont utilisables comme agents antinerveux et médicaments contre la malaria.

Procédé de préparation de l'isatine. J. R. Geigy, à Bâle. — (Br. 113979, du 18 juillet 1899.)

Lorsqu'on fait agir l'ammoniaque ou une amine primaire sur l'isatine, c'est le groupe β-kétonique qui réagit en donnant naissance à une imésatine de type général :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} Az \\ \overset{(\beta)}{C} \\ \| \\ AzR \end{matrix} \right\rangle \overset{(\alpha)}{C}.\ OH \qquad \text{avec la pseudoforme :} \qquad C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} AzH \\ \overset{(\beta)}{C} \\ \| \\ AzR \end{matrix} \right\rangle \overset{(\alpha)}{C} = O$$

Dans l'α-isatinanilide décrit dans les brevets 113980 et 113981, l'α groupe possède les mêmes activités que le β groupe. Par saponification avec des acides étendus, il se forme de l'isatine.

Procédé de préparation de l'α-isatinanilide. J. R. Geigy, à Bâle. — (Br. 113980, du 18 juillet 1899.)

La thio-amide préparée suivant les indications du brevet 113978, se formule :

$$\begin{matrix} C^6H^5.\ AzH \\ C^6H^5.\ Az \end{matrix} \Big\rangle C - C \Big\langle \begin{matrix} AzH^2 \\ S \end{matrix}$$

se transforme presque quantitativement sous l'action de l'acide sulfurique concentré et chaud en α-isatinanilide.

Il y a mise en liberté d'ammoniaque et d'hydrogène-sulfuré (ce dernier, en présence de l'excès d'acide sulfurique, donne de l'eau, du soufre et de l'acide sulfureux), et la chaîne latérale se ferme sur le noyau. On a :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} AzH \\ C : Az.\ C^6H^5 \\ | \\ C : S \\ | \\ AzH^2 \end{matrix} \right. + H^2SO^4 = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} Az \\ C \\ \| \\ O \end{matrix} \right\rangle C.\ AzH.\ C^6H^5 + AzH^3 + SO^2 + H^2O + S$$

L'α isatinanilide se sépare en versant la solution jaune orangée refroidie dans un excès de solution de sel de soude refroidie avec de la glace.

Procédé de préparation de l'α-isatinanilide. J. R. Geigy, à Bâle. — (Br. 113981, du 18 juillet 1899.)

L'isonitroso-éthenyldiphénylamidine, décrite dans le brevet 113848, possède la propriété caractéristique de se dissoudre dans l'acide sulfurique concentré et froid, en une liqueur rouge jaunâtre qui, vers 50-60° C., vire au brun violet foncé, puis, vers 90-100°, au jaune orangé très intense. Si l'on étend la liqueur refroidie avec de la glace, on obtient des cristaux rouges d'un sulfate qui se redissolvent dans un excès d'eau en une solution jaune limpide. On neutralise par le sel de soude en refroidissant, et obtient un précipité cristallin, jaune brun, à caractères basiques.

Le produit ainsi obtenu est l'α-isatinanilide (voyez brevet précédent). Si on fait bouillir ce composé avec un acide minéral étendu, il se dédouble nettement en isatine et aniline. Avec la phénylhydrazine, l'anilide forme une hydrazone de couleur rouge cinabre. Il est facile de le transformer, soit directement, soit par l'intermédiaire de l'isatine, en bleu d'indigo.

Procédé de transformation de l'acide éthylbenzylamidobenzoylbenzoïque en éthylbenzylamido-anthraquinone. Addition au brevet 108837. « Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis », à Paris. — (Br. 114197, du 31 juillet 1898.)

Modification au procédé du brevet principal consistant à employer, au lieu des dérivés de substitution de l'acide amidobenzoylbenzoïque, énumérés au dit brevet, l'acide éthylbenzylamidobenzoylbenzoïque obtenu en faisant agir l'éthylbenzylaniline sur l'anhydride phtalique, en présence de chlorure d'aluminium. Sous l'action de l'acide sulfurique concentré, chauffé vers 175°, cet acide se transforme en éthylbenzylamido-anthraquinone.

Celle-ci est en aiguilles rouges, fondant à 131°, très soluble dans l'alcool à chaud, peu soluble à froid, très peu soluble dans l'eau mais donnant cependant des bains de teinture où la laine prend de belles nuances orangé jaune.

La solution sulfurique concentrée de la nouvelle matière colorante est jaune, légèrement verdâtre ; par dilution avec de l'eau, elle donne un précipité orangé rouge.

Procédé de transformation de l'acide éthylbenzylamidobenzoylbenzoïque en éthylbenzylamido-anthraquinone. Addition au n° 112297. SOCIÉTÉ ANONYME DES MATIÈRES COLORANTES ET PRODUITS CHIMIQUES DE SAINT-DENIS, à Paris. — (Br. 114198, du 31 juillet 1898.)

Même point de départ et même produit final que décrit le brevet précédent ; toutefois, au lieu d'opérer l'oxydation par l'acide sulfurique concentré, on agit sur le composé cyclique formé au moyen d'un oxydant comme le perchlorure de fer, par exemple.

On dissout 1 partie d'acide éthylbenzylamidobenzoylbenzoïque dans 10 parties d'acide sulfurique concentré et chauffé à 80° C. pendant 25 à 30 minutes. On verse le produit dans 16 parties d'eau et oxyde avec une quantité convenable de perchlorure de fer. L'éthylbenzylamido-anthraquinone précipite à l'état cristallin.

Produits de condensation des quinizarines halogénées avec les amines aromatiques. Addition au n° 86150. FARBENFABRIKEN « anciennement » F. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. 114199, du 22 janvier 1899.)

Les halogènequinizarines, obtenues par l'action directe du brome ou du chlore sur la quinizarine, de la formule générale :

OH
CO — (halogène)
CO
OH

réagissent avec les amines aromatiques pour donner des dérivés substitués de la purpurine. Si l'action est modérée, l'atome halogène de la position 2 est remplacé par le reste de l'amine et l'on a l'un des produits monosubstitués de la purpurine décrite dans le brevet 86150. Si les conditions de la réaction sont plus énergiques, un second reste d'amine se fixe sur la molécule anthracénique, donnant un des bisubstitués de la purpurine décrits dans le même brevet.

Exemple de préparation d'une phénamido purpurine (monosubstituée). On prépare une dissolution avec :

Bromquinizarine	10 kilogrammes
Aniline	100 »
Chlorhydrate d'aniline	10 »

On chauffe vers 90-110° jusqu'à ce qu'une tâte prélevée dans la cuite cesse de colorer en bleu une lessive étendue de soude caustique. On verse la liqueur refroidie dans l'eau et recueille le produit séparé qui est identique au produit de condensation de 1 molécule de purpurine avec 1 molécule d'aniline, décrit dans le brevet 86150.

Préparation d'un dérivé bisubstitué.

Si l'on remplace dans le mélange de l'exemple précédent le sel d'aniline par l'acide borique et qu'on chauffe à 130-140°, jusqu'à ce que l'on n'observe plus aucune modification entre deux tâtes consécutives, on obtient un produit bisubstitué identique à celui qui résulte de l'action de 2 molécules d'aniline sur 1 molécule de purpurine. (Voir également brevet 86150, exemple II.) Ce dérivé cristallise de sa solution toluénique en longues aiguilles brillantes.

Procédé de préparation de colorants bleus du groupe anthracénique. Addition au n° 102532. FRIED. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. 114200, du 9 février 1899.)

L'acide monobromo dinitro-anthrarufine monosulfonique du brevet principal donne, par réduction, le dérivé diamidé correspondant plus soluble et égalisant mieux que le produit nitré. Ce nouveau colorant se rapproche par l'ensemble de ses propriétés de l'acide diamido-anthrarufinedisulfonique du brevet 96364 ; les nuances qu'il donne sont toutefois plus solides au lavage.

Pour réduire l'acide bromo-dinitroanthrarufinemonosulfonique, on dissout 20 kilogrammes de son sel de sodium dans 2000 litres d'eau et ajoute une solution de 48 kilogrammes de sel d'étain dans 130 kilogrammes d'acide chlorhydrique concentré, étendu de son poids d'eau. La liqueur vire au bleu et bientôt le nouveau colorant s'en sépare. On achève la précipitation en ajoutant à la liqueur 100 kilogrammes d'acide chlorhydrique. Le nouveau colorant est peu soluble dans l'eau en bleu ; ses solutions dans les alcalis sont bleues ou bleu verdâtre. La solution dans l'acide sulfurique concentré est jaune ; par addition d'acide borique, elle passe au rouge d'abord, puis, à la longue, au violet et au bleu.

On obtient dans les mêmes conditions, avec l'acide monobromdinitrochrysazinemonosulfonique, un colorant analogue.

Procédé de fabrication de colorants substantifs pour coton. « DEUTSCHE VIDAL-FARBSTOFF AKTIENGESELLSCHAFT, » à Coblentz. — (Br. 114802, du 11 juin 1897.)

Lorsqu'on fait agir le soufre sur un mélange à molécules égales d'un paradérivé et d'un métadérivé de la série benzénique, l'un des composants, au moins, étant une diamine ou un amido phénol, on obtient des colorants noirs de grande intensité et très solides à la lumière, teignant directement le coton. Quelques-uns de ces produits, solubles dans les acides, teignent également la laine.

Exemple : On chauffe au bain d'huile, vers 200° C., dans une marmite à agitateur, un mélange de :

m-amidophénol	11 kilogrammes
Hydroquinone	11 »
Soufre	3,200 »

Lorsque le dégagement d'hydrogène sulfuré se ralentit et que la masse a beaucoup épaissi, on interrompt l'opération. La cuite se présente en un bloc noir à éclat cuivré, soluble dans les alcalis ou les sulfures alcalins. Ce produit teint le coton en nuances bleues noires.

Au lieu d'hydroquinone, on peut employer le p-amidophénol ou la p-phénylènediamine ; au lieu de m-amidophénol, on prendra de même la résorcine ou la m-phénylènediamine.

Procédé de préparation de dérivés méthylhalogénés d'oxy-aldéhydes aromatiques. FARBENFABRIKEN « anciennement » F. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. 114194, du 15 janvier 1899.)

On a déjà décrit, dans des recueils scientifiques (1) ou dans des brevets (2) des produits à réaction du formaldéhyde sur les hydrocarbures halogénés ou leurs dérivés, comme l'alcool chlorméthylique, des phénols chlorés, etc. Mais en général ces produits complexes n'ont trouvé aucune application dans la pratique.

On arrive à des dérivés simples contenant le groupe — CH^2X (X étant un atome halogène, lorsqu'on opère dans certaines conditions, bien déterminées, en particulier lorsqu'on fait agir sur les oxyaldéhydes aromatiques l'aldéhyde formique en présence d'un excès d'hydracide concentré ou d'acide sulfurique, phosphorique, etc., concentré.

Le brevet décrit la préparation des chloro, bromo et iodométhylates dérivés de l'aldéhyde salicylique et de la vanilline, par l'action sur ces composés des alcools méthylique bromé, chloré ou iodé, en présence des hydracides correspondants. L'atome halogène de ces nouveaux corps est très mobile ; il réagit à froid déjà avec l'eau en donnant naissance à de nouveaux alcools, avec les alcools gras en donnant des éthers, etc. Ils peuvent être utilisés comme générateurs de substances médicamenteuses, de parfums ou de matières colorantes.

Procédé de préparation d'oxyméthyl et d'alcoyloxyméthyldérivés d'acides oxycarboniques aromatiques. FARBENFABRIKEN « anciennement » F. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. 113512, du 15 janvier 1899.)

Le brevet 113723 décrit la préparation de dérivés halogèneméthylés (— CH^2Cl) des acides oxycarboniques aromatiques. Ces composés se saponifient avec la plus grande facilité, échangeant leur atome halogène contre un reste OH ou un reste alcoolique. L'action se produit déjà par un long contact à froid ; elle est très rapide à chaud.

Procédé de fabrication de colorants jaunes et bruns du groupe de l'acridine. FARBENFABRIKEN « anciennement » F. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. 114261, du 9 juin 1899.)

Les dérivés acidylés des m-amido alcoyldiamidobenzhydrols, du brevet 79250, se condensent avec certaines amines ou diamines aromatiques comme la p-toluidine, la p-phénétidine, la β-naphtylamine, la m-phénylènediamine, etc., en établissant la soudure du carbone méthane du benzhydrol en *ortho* par rapport à un groupe amidogène. Ces produits de condensation, chauffés en milieu acide dilué, se transforment nettement en dérivés acridiques, la chaîne se fermant avec séparation du reste acide et d'ammoniaque.

Exemple : Dans une dissolution de :

Acétyl-m-amidotétraméthyldiamidobenzhydrol. . . .	32,7	kilogrammes
Acide chlorhydrique à 36,5 %	20	»
Eau	300	»
Acide acétique à 50 %	25	»
on introduit m-toluylènediamine en poudre fine	12,200	»

Au bout de peu de temps, l'hydrol a disparu. On déplace la nouvelle base par un alcali. On filtre et dissout directement dans 300 kilogrammes d'acide sulfurique à 207. — On chauffe durant 6 heures au réfrigérant à reflux, neutralise en partie l'acide et oxyde après refroidissement avec 30 kilogrammes de perchlorure de fer.

Le nouveau colorant, déplacé par le sel marin, est en résine brune, cassante, facile à pulvériser après dessiccation. Les nuances obtenues sur coton mordancé, au tannin ou cuir, ressemblent à celles que fournit la phosphine.

Colorant brun teignant sur mordants, dérivé de l'acide rufigallique. FARBENFABRIKEN « anciennement » F. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. 114263, du 28 octobre 1899.)

L'action des halogènes sur l'acide rufigallique, en suspension ou dissolution dans un véhicule convenable, produit des colorants bruns rouges dont l'intensité est au moins égale à celle de l'anthragallol. On peut suivre les progrès de la réaction au spectroscope.

L'acide bromrufigallique est en petites aiguilles rouges, peu solubles dans les solvants usuels. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré en violet virant au bleu par addition d'acide borique. Il teint la laine chromée en nuances brunes, rouges très nourries.

Le dérivé chloré possède des propriétés tout à fait analogues.

Colorant noir dérivé de l'$\alpha_1\alpha_4$-dinitronaphtaline. BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, Ludwigshafen. — (Br. 114264, du 14 décembre 1899.)

On fait agir sur une solution chaude d'$\alpha_1\alpha_4$ dinitronaphtaline dans l'acide sulfurique concentré, de l'hydrogène sulfuré ou un sulfure Il se forme transitoirement de la naphtazarine qui se métamorphose aussitôt en un nouveau colorant noir. Celui ci donne d'intéressants résultats, sous forme de combinaison bisulfitique, avec adjonction d'un mordant métallique, dans l'impression sur coton. On obtient des noirs et des gris de toute beauté et solidité. Il teint aussi la laine en noir violacé, passant au noir pur par un chromage ultérieur.

Procédé de fabrication d'un noir pour coton. ACTIENGESELLSCHAFT FUR ANILIN FABRIKATION, Berlin. — (Br. 114265, du 10 décembre 1898.)

L'acide nitrooxydiphénylaminesulfonique, résultant de la condensation de l'acide p-nitrochlorbenzène-o sulfonique avec le p-amidophénol, donne, lorsqu'on le fond avec du soufre et des sulfures alcalins

(1) Voir KLEEBERG. — *Annales de Liebig*, 263, p. 284. — (2) Nos 57621 et 101101.

vers 130-140° C. directement, un colorant noir, tandis que, si l'on opère la fusion soufrée entre 160 et 200°, comme l'indique le brevet 109352, on obtient un leucodérivé qui par oxydation ultérieure donne un colorant bleu.

Le nouveau noir s'obtient en chauffant à 130-140° un mélange de :

Acide oxynitrodiphénylaminesulfonique	30 kilogrammes
Sulfure de sodium	150 »
Soufre	60 »

On chauffe jusqu'à ce que la masse soit sèche, pulvérise après refroidissement et emploie directement en teinture.

Les solutions du noir se décolorent sous l'influence d'agents réducteurs comme la poudre de zinc ; leur coloration noir vert se rétablit rapidement au contact de l'air. Les nuances obtenues sur coton noir mordancé sont franchement noires, très égales.

Procédé de fabrication d'une couleur gris bleu pour coton. Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. 114266, du 15 juillet 1899.)

On a montré dans le brevet 111683 que la fusion soufrée ménagée de la naphtazarine donne naissance à un produit intermédiaire qui est facile à isoler au moyen de chlorure de zinc. Par des lavages à l'eau bouillante, on arrive à éliminer ce sel et à obtenir le produit intermédiaire en poudre cristalline violet foncé.

On chauffe maintenant 1 partie de ce produit avec 1 partie de soufre et 5 parties de sulfure de sodium cristallisé et pousse peu à peu la température de 150 à 180° jusqu'à ce que l'intensité colorante des tâtes successives cesse d'augmenter. On reprend par l'eau, filtre et évapore à siccité.

Les nuances obtenues sur coton non mordancé sont gris bleu, très solides au lavage ; un traitement ultérieur en sel de cuivre développe un noir bleuté très solide.

Procédé de fabrication d'un colorant bleu violet teignant directement le coton. Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. 114267, du 16 septembre 1899.)

En traitant comme il est dit au brevet précédent le produit intermédiaire de la cuite soufrée de la naphtazarine, sans le débarrasser préalablement du chlorure de zinc combiné ou entraîné, voire en ajoutant du chlorure de zinc à la cuite, on obtient un colorant très analogue à celui dont la préparation est décrite au brevet 114266.

Colorants directs pour le coton. Société française de couleurs d'aniline de Pantin, Paris. — (Br. 114268, du 3 octobre 1899.)

En soumettant une phtaléine, comme la phénolphtaléine, par exemple, à la cuite alcaline soufrée, on obtient un colorant qui teint le coton non mordancé en nuances noires, brunes. On avive et nourrit la nuance par un passage en chlorure cuivrique.

Procédé de préparation d'une couleur bleue contenant du soufre. Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. 114269, du 9 novembre 1899.)

Par condensation de l'acide p-nitrochlorbenzène-o-sulfonique avec l'acide p-amidosalicylique, on obtient l'acide p-nitro-p-oxydiphénylaminesulfonique carbonique :

$$HO - C_6H_3(CO^2H) - AzH - C_6H_3(SO^3H) - AzO^2$$

Celui-ci, chauffé avec de l'acide sulfurique dilué, vers 150° C., perd son groupe SO^3H et se transforme en acide p-nitro-p-oxydiphénylamine carbonique. Ce dernier ou son dérivé de réduction, l'acide p-oxydiphénylaminecarbonique, est soumis à la cuite soufrée. On reprend celle ci par l'eau et déplace par un acide minéral un mélange de leucodérivé et de soufre. Par une lessive de soude carbonatée, on extrait le leucodérivé dont la solution, oxydée par injection d'air, fournit la nouvelle matière colorante en flocons insolubles Ce composé est peu soluble dans l'eau. Il teint le coton en bleu. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est bleu foncé.

Procédé de préparation de colorants directs noirs pour coton. Addition au n° 112298. Badische Anilin und Sodafabrik, Ludwigshafen. — (Br. 114270, du 28 novembre 1899.)

Le brevet principal décrit des couleurs directes noires pour coton, obtenues par fusion alcaline soufrée des dinitrodioxydiphényl-m-phénylènediamines symétriques. Les analogues ou isomères non-symétriques de ces composés fournissent dans les mêmes conditions des colorants analogues.

On fait agir par exemple 1 molécule de dinitro m-dichlorbenzène sur du chlorhydrate de p-amidophénol en présence d'acétate de sodium La dinitrochlor-p oxydiphénylamine obtenue est, à son tour condensée avec 1 molécule d'acide p-amidophénol-o-sulfonique. On obtient ainsi l'acide dinitrodi-p-oxydiphényl-m-phénylènediaminemonosulfonique. On chauffe à 140-160° un mélange de 15 parties de cet acide avec 75 parties de sulfure de sodium cristallisé et 25 parties de soufre. Lorsque la cuite est sèche, on laisse refroidir, pulvérise et emploie directement en teinture.

Les nuances obtenues sur coton non mordancé sont noires, bleutées.

Procédé de fabrication de colorants violets, noirs directs pour coton. Badische Anilin und Sodafabrik, Ludwigshafen. — (Br. 114529, du 16 juin 1899.)

On soumet à la cuite alcaline soufrée des dérivés sulfonés ou sulfoniques d'un di-orthonitrophénol contenant le reste sulfone ou sulfonique en para de l'oxhydryle phénolique. Les colorants soufrés ob-

tenus teignent en magnifiques nuances violettes, noires, extrêmement solides, sans qu'il soit utile de passer en un bain de renforcement (chromates, sel de cuivre, etc.)

Les plus intéressants de ces nouveaux noirs soufrés s'obtiennent avec l'acide o-o-dinitrophénolsulfonique préparé par l'action de l'acide nitrique fumant sur l'acide phénol p-sulfonique, avec les dérivés amidonitré ou diamidé correspondants ou encore avec le tétranitrooxysulfobenzide de J. Annaheim (1).

Ces colorants peuvent servir à nuancer en noir plus franc d'autres noirs soufrés analogues à tons trop bleutés ou verdâtres.

Colorants dérivés des acides amido-oxycarboniques ou de leurs produits de substitution. Chemische fabrik von Heyden, à Radebeul, près Dresde. — (Br. 114271, du 22 décembre 1898.)

De nouveaux colorants paraissant appartenir à la classe des quinonimides, teignant la laine mordancée ou non en nuances résistant au foulon, s'obtiennent par oxydation des acides amido-oxycarboniques.

Comme acides amidocarboniques on peut employer les acides amido-oxybenzoïques, amidocrésotiniques, amido-oxynaphtoïques et diamidosalicyliques. On oxyde en milieu alcalin par l'oxygène de l'air, un peroxyde ou persulfate, en milieu acide par des hypochlorites, chlorates ou autres analogues.

Exemple : On dissout 19 kilogrammes de chlorhydrate amido salicylique (dérivé de l'acide nitrosalicylique commercial) dans 300 litres d'eau contenant 13 kilogrammes de soude caustique. On injecte dans la liqueur un violent courant d'air durant 2-3 jours. On sature par HCl, recueille le précipité et le lave à neutralité. La matière colorante, conservée en pâte, teint la laine chromée en brun très nourri.

Procédé de préparation de l'acide anthranilique au moyen de l'o-nitrotoluène. Badische Anilin und Sodafabrik, Ludwigshafen. — (Br. 114839, du 7 avril 1899.)

On traite l'o-nitrotoluène par un alcali ou une terre alcaline en présence d'eau ou d'un solvant organique comme l'alcool par exemple. Faire bouillir au refrigérant à reflux :

o-nitroluéne	137 kilogrammes
Soude caustique (NaOH)	120 »
Alcool	500 »

Lorsque l'odeur de l'o-nitrotoluène a disparu, on ajoute pour compléter la réaction du sulfhydrate d'ammonium. On sépare l'acide anthranilique formé par les moyens connus. On arrive au même résultat en remplaçant la soude alcoolique par une lessive aqueuse ; il est avantageux dans ce cas d'opérer sous pression.

Procédé de préparation de produits de substitution halogénés des diamido-anthraquinones. Badische Anilin und Sodafabrik, Ludwigshafen. — (Br. 114840, du 28 juillet 1899.)

Les acides diamidoanthraquinonesulfoniques traités par les halogènes perdent leurs groupes sulfoniques qui sont remplacés par des atomes halogènes. On opère en solution neutre ou acide et il n'est pas besoin d'isoler préalablement les acides sulfoniques.

Exemple : On traite une solution de 10 kilogrammes d'acide 1-5-diamido anthraquinonedisulfonique dans 100 kilogrammes d'eau par 30 kilogrammes de bronze. On agite, pendant 24 heures à la température ordinaire. Le dérivé bromé se sépare en poudre rouge qu'on recueille, lave et sèche.

Ce produit n'est pas homogène et paraît formé de divers dérivés polybromés. En le reprenant par le nitrobenzène bouillant on sépare des cristaux en aiguilles brunes déliées qui ne fondent pas encore à 300° C. Elles sont très peu solubles dans l'alcool, l'acide acétique cristallisable, le benzène.

Procédé de préparation de β-dinaphtylamine et de ses dérivés. Farbenfabriken « anciennement » F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. 114974, du 27 août 1899.)

Sous l'action de l'acide sulfureux ou de ses sels, la β-naphtylamine ou ses dérivés se transforment en β-dinaphtylamine ou dérivés. Ainsi l'on obtient, en chauffant jusque vers 100° une solution de :

β_1-naphtylamine-β_4-monosulfonate de sodium	400 kilogrammes
Eau	1 000 »
Solution de bisulfite de sodium à 40° Bé	1 000 »

le sel de sodium de l'acide β-dinaphtylaminedisulfonique. Ce composé et ses analogues sont utilisables pour la fabrication de colorants.

Fabrication de colorants disazoïques rouges et violets. Addition au n° 95624. Farbwerk Muhlheim « anciennement » A. Leonhardt et Cie, à Muhlheim s/Rhin. — (Br. 114248, du 13 mars 1896.)

On couple un amidoazodérivé avec l'acide $\beta_1\alpha_3$-phénylamidonaphtol-β_4-sulfonique ou l'acide $\beta_1\alpha_3$-amidonaphtol-β_4-sulfonique. Comme amido-azodérivé on prendra par exemple le produit de l'action du diazo de l'acide p-toluidine-m-sulfonique sur l'α-naphtylamine.

Procédé de préparation de dérivés halogénés des acides mono-amidoanthraquinonemonosulfoniques. Badische Anilin und Sodafabrik, Ludwigshafen. — (Br. 114262, du 22 août 1899.)

Les acides nitro-anthraquinonemonosulfoniques α et β décrits par Claus (2) traités par des réducteurs, comme les sulfures alcalins par exemple, se transforment facilement en acides amidés correspondants. Ceux-ci, sous l'action des halogènes donnent des dérivés halogénés qui se distinguent nettement de ceux décrits par le brevet 114840 (voir plus haut) parce qu'ici l'introduction des atomes halogènes ne s'accompagne pas de l'élimination du groupe sulfo. On obtient des dérivés halogénés d'acides amido-anthraquinonesulfoniques.

---

(1) *Berichte*, 11, p. 1668. — (2) *Berichte*, 15, p. 1514.

On traite 50 parties d'α-amido-anthraquinonemonosulfonate de sodium en solution dans 2000 parties d'eau chaude par 110 parties de brome. On maintient la température vers 70-80° C., jusqu'à ce que le brome ait disparu. La solution brune est traitée par le sel marin qui déplace le produit bromé sous forme de poudre rouge plus ou moins brunâtre.

Ce composé est bien soluble dans l'eau en jaune rougeâtre. Un excès d'alcali ne modifie pas la nuance de la dissolution. La liqueur alcoolique est jaune orangé; la solution sulfurique concentrée est de nuance analogue.

Ces colorants teignent la laine en nuances rouges brunâtres.

Procédé pour teindre avec les acides amido-anthraquinonesulfoniques. Farbenfabriken « anciennement » F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. 114636, du 24 octobre 1897.)

Lorsqu'on teint le coton non-mordancé avec les sulfoconjugués des amido-anthraquinones, la nuance bleutée devient souvent rougeâtre. Nous attribuons ce fait à une oxydation causée par la présence d'oxyde de fer ou de nitrites dans l'eau employée. On y remédie en ajoutant un réducteur au bain de teinture, comme de l'acide sulfureux ou un sulfite.

Procédé de séparation du m et du p-crésol. F. Raschig, à Ludwigshafen. — (Br. 114975, du 17 décembre 1899.)

Le produit obtenu par sulfoconjugaison du mélange des deux crésols est soumis à l'action de la vapeur d'eau surchauffée. L'acide m-crésolsulfonique se dédouble déjà vers 120-130°, tandis que l'isomère p-crésolsulfonique reste intact et s'attaque seulement vers 140-160° C.

Colorants polyazoïques bruns substantifs. Chemische Fabrik « anciennement » Sandoz, à Bâle. (Br. 114638, du 13 avril 1898.)

Le colorant intermédiaire formé par l'union d'une m-diamine avec l'acide β_1-diazo-α_4-napthol-$\beta_2\beta_3$-disulfonique est combiné en milieu alcalin avec une molécule d'un diazoïque pour donner un disazoïque primaire. Ce dernier est saturé molécule à molécule par un autre colorant intermédiaire obtenu en faisant agir une molécule de tétrazodiphényle ou de tétrazoditolyle sur une molécule d'acide salicylique. Le produit final est un colorant polyazoïque brun substantif, soluble dans l'eau chaude.

Colorants azoïques dérivés de l'orthochloroparanitraniline. L. Cassella et Cie, à Francfort s/M. — (Br. 114810, du 30 août 1898.)

Les dérivés azoïques de l'o-chlor-p-nitraniline décrits dans le brevet 112281 se réduisent, sous l'action ménagée des réducteurs, par exemple avec le sulfure de sodium, en colorants amidés auxquels la présence de l'atome de chlore communique les propriétés intéressantes des colorants primitifs, nitrés, savoir : une nuance vive plus bleutée que celle du dérivé non chloré correspondant et une grande solidité au lavage.

Colorants azoïques directs dérivés des acides dioxydinaphtylaminedisulfoniques. Farbenfabriken « anciennement » F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. 114841, du 25 octobre 1899.)

L'acide dioxydinaphtylaminedisulfonique dont la constitution est représentée par le schéma :

SO³H AzH SO³H

OH OH

peut réagir, en raison de ses deux groupes hydroxyles, avec 1 ou 2 molécules d'un diazodérivé. Si l'on opère en liqueur acide, c'est le dérivé mono azoïque qui se forme; en milieu alcalin, c'est le disazoïque.

Matières colorantes noires disazoïques primaires, préparées avec l'acide $\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtolsulfonique. Addition au n° 71199. Badische Anilin und Sodafabrik. Ludwigshafen. — (Br. 114906, du 2 juillet 1896.)

L'acide $\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtol, α_2 ou α_3-monosulfonique est combiné avec le diazodérivé de la primuline. On obtient ainsi des colorants disazoïques mixtes ou non, qui, en raison des propriétés particulières de la primuline, peuvent être développés directement sur fibre végétale.

Les colorants ainsi obtenus vont du noir pur au noir verdâtre ou au vert, et ces nuances se distinguent par une remarquable solidité au savon, au chlore et à la lumière.

Colorants disazoïques ou trisazoïques noirs dérivés de l'acide $\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtol-α_2-sulfonique. Addition au n° 91855, Badische Anilin und Sodafabrik. Ludwigshafen. (Br. 114976, du 21 mars 1899.)

La combinaison de 1 molécule d'acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol-α_2-monosulfonique avec 2 molécules d'un diazodérivé conduit à des colorants noirs disazoïques primaires, simples ou mixtes.

Par exemple, on emploie comme molécules diazoïques le diazo de l'acide sulfanilique et celui de l'α-naphtylamine ou, inversement, ceux de l'aniline et de l'acide naphthionique. Dans les deux cas, les noirs obtenus sont solides au lavage et à la lumière.

Au lieu de l'aniline, on peut employer l'un ou l'autre des constituants énumérés dans le brevet principal ainsi que l'o nitraniline ou l'acide o-nitraniline p-sulfonique.

Procédé de préparation d'hydrocyancarbodiphénylimide au moyen de la thiocarbanilide. J. R. Geigy, à Bâle. — (Br. 115169, du 18 juillet 1899.)

On traite la thiocarbanilide α-diphénylthiourée CS (AzH. C⁶H⁵)² par l'oxyde de plomb ou un

sel de plomb basique comme la céruse, en présence d'un cyanure ou par le cyanure basique de plomb. La thiocarbanilide perd son soufre qui est remplacé par un résidu cyanique ; l'opération est presque quantitative.

Procédé de préparation du p-diamidostilbène. Martin Freund et Rob. Niederhofheim, à Francfort. — (Br. 115287, du 14 novembre 1899.)

La réduction du p-nitrostilbène par le sulfhydrate d'ammonium alcoolique (Voyez *Berichte*, 6, p. 329) conduit à un rendement très faible. Il en est de même lorsqu'on emploie le sulfhydrate en solution aqueuse. Nous avons trouvé que la réaction est au contraire nette et donne un bon rendement lorsqu'on emploie comme réducteur le sulfure de sodium ou de potassium en solution aqueuse.

Procédé de préparation d'acides benzaldéhyde-o-sulfoniques substitués. Levinstein Limited, à Manchester. — (Br. 115410, du 19 novembre 1897.)

Lorsqu'on oxyde l'acide p-dinitrostilbène-o disulfonique (br. 106961) par l'acide chromique, on aboutit à un acide avec destruction partielle de la molécule. On arrive par une oxydation plus ménagée, au moyen du permanganate, des hypochlorites ou d'autres oxydants actifs en liqueur alcaline, à la p-nitro-o-sulfobenzaldéhyde :

C. OH — SO^3H — AzO^2

On obtient des composés aldéhydiques analogues, acides benzaldéhyde-o sulfoniques substitués en oxydant par les mêmes agents l'acide azoxystilbènedisulfonique (jaune mikado) ou l'acide dinitrosostilbènedisulfonique (jaune direct) décrits dans les brevets 37375 et 79241.

L'acide p-nitro-benzaldéhyde-o-sulfonique prend également naissance, toutefois en assez faible quantité, par oxydation directe de l'acide p nitrotoluènesulfonique, sans doute avec formation intermédiaire d'acide dinitrostilbènedisulfonique.

Ces composés sont destinés à préparer des colorants de la série du triphénylméthane.

Procédé de préparation de dérivés halogénés de l'α-amido anthraquinone. Addition au n° 104901. Farbenfabriken « anciennement » F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. 115048, du 23 septembre 1899.)

En faisant agir le chlore ou le brome sur les diamido-anthraquinones, on obtient des dérivés halogénés de ces bases utilisables pour la fabrication de colorants. (Voyez les brevets 110768 et 110769.) Nous avons reconnu que l'α mono-amidoanthraquinone peut être halogénée de même et que ses dérivés chlorés ou bromés engendrent avec les alphylamines des colorants verts ou bleus plus solides et plus brillants que ceux du brevet principal.

Préparation de colorants disazoïques au moyen de l'acide $\alpha_1\alpha_2$-naphtylènediamine-β_1-sulfonique. Addition au n° 102160. Levinstein Limited, à Manchester. — (Br. 115990, du 13 septembre 1896.)

L'acide amidodiazonaphtalinesulfonique, du brevet 121160, avec un acide amidonaphtolsulfonique engendre un produit intermédiaire diazotable à nouveau. Les diazo ou tétrazodérivés obtenus par l'action de l'acide nitreux sur ces intermédiaires sont couplés avec des constituants convenables pour donner des azoïques complexes dont quelques-uns teignent la laine et le coton non mordancé, la première sur bains acides, le second sur bains de savon ou de sel, en nuances noires très nourries.

Colorants azotés, résistant aux alcalis, dérivés des dinitroanthraquinones. Farbenfabriken « anciennement » F. Bayer et Cie, à Elberfeld — (Br. 115002, du 20 octobre 1897.)

Les quinonimides qui se forment lorsqu'on chauffe les dinitroanthraquinones avec de l'acide sulfurique fumant (voir br. 105567) se transforment, sous l'action des réducteurs, en acides amido-oxyanthraquinonesulfoniques qui teignent la laine non mordancée en nuances bleues, résistant aux alcalis.

Il est inutile d'isoler les quinonimides intermédiaires ; le produit de la cuite sulfurique est versé directement dans un liquide réducteur.

On obtient des résultats très analogues avec la 1-8 et la 1-5 dinitroanthraquinone.

Procédé de fabrication d'un colorant noir substantif pour coton. Addition au n° 108496. Deutsche Vidal-Farbstoff-Aktiengesellschaft, à Coblentz. — (Br. 115003, du 18 mars 1898.)

On chauffe vers 170° molécules égales d'acide sulfanilique et de p-amidophénol. (Voir brevet 109736.) Le colorant obtenu est soumis à la cuite alcaline soufrée ; il se transforme en un noir direct pour coton offrant les propriétés connues de ces sortes de pigments soufrés. Les solutions alcalines s'oxydent à l'air en donnant un précipité. Les nuances obtenues sur bain de sel avec les solutions du nouveau colorant dans un sulfure alcalin sont renforcées par passage en bain de bichromate acidulé.

Procédé de préparation de colorants contenant du soufre. G. Dreher, à Fribourg en Brisgau. — (Br. 115337, du 14 juin 1899.)

On soumet à la cuite soufrée (alcali et soufre) le produit de l'action de l'acide nitrique sur la colophane. On obtient des bruns noirs directs pour coton, peu différents de nuance et d'intensité quel que soit le mode de nitration employé.

Exemple : On traite 10 parties de colophane en poudre fine par 100 parties d'acide sulfurique concentré. On refroidit et introduit par fractions 60 parties de salpêtre. Après 6 heures de contact, on verse dans l'eau froide et lave à l'eau également froide le précipité jaune obtenu. On emploie pour la cuite soufrée :

Produit nitré	10 parties
Sulfure de sodium	40 »
Eau.	20 »

Après évaporation à consistance de sirop, vers 150° C., on ajoute :

Fleur de soufre . . . . 20 parties

On porte peu à peu, dans l'espace de 4 heures, la température jusque vers 260° C. Après refroidissement, on reprend par l'eau bouillante, filtre, déplace le colorant en flocons noirs par un acide, recueille et lave à l'eau bouillante.

Ce colorant est insoluble dans l'eau, assez soluble dans les lessives alcalines et encore mieux dans les lessives de sulfures alcalins. Ces solutions sont brunes ou noires brunâtres.

Procédé pour séparer l'o-nitrobenzaldéhyde d'avec ses isomères. Carl Erhart, à Neuwied s/Rhin. — (Br. 116124, du 10 septembre 1899.)

Le dérivé bisulfitique de l'o-nitrobenzaldéhyde est plus soluble que les dérivés des aldéhydes isomères m- et p-nitrées ; sur cette observation, l'auteur base un procédé de séparation de l'o-nitrobenzaldéhyde par cristallisation du mélange des dérivés bisulfitiques et récupération de l'o-nitrobenzaldéhyde des eaux-mères.

Procédé de préparation d'urées de la série de la naphtaline contenant des groupes hydroxyles libres. Farbenfabriken « anciennement » F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. 116200, du 11 novembre 1899.)

Les amidonaphtols ou leurs dérivés qui ne contiennent pas les groupes amido ou hydroxyle en ortho, traités, en présence d'agents fixant l'acide chlorhydrique, par le gaz phosgène, donnent naissance à des urées contenant les groupes OH libres. Par exemple avec l'acide β_1-amido-α_3-naptol-β_4 sulfonique, on obtient le composé :

SO^3H — [naphtalène] — AzH — CO — AzH — [naphtalène] — SO^3H

OH OH

Ces corps se combinent avec 1 ou 2 molécules d'un diazodérivé pour engendrer des matières colorantes.

Procédé de préparation de sulfo-urées de la série de la naphthaline contenant des groupes hydroxyles libres. Addition au n° 116200 (précédent) Farbenfabriken « anciennement » F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. 116201, du 6 décembre 1899.)

Si l'on remplace, dans la réaction du brevet 116200, le chlorure de carbonyle par le thiophosgène $CSCl^2$, on obtient des combinaisons analogues à celles du dit brevet, sulfo-urées ou thio-urées, ayant des groupes OH libres et actifs, utilisables pour la fabrication de colorants azoïques.

Procédé de fabrication de colorants analogues aux rhodamines. Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. 115991, du 20 août 1899.)

On condense un acide dialcoyl-m-amido-oxybenzoylbenzoïque avec un phénol dont la position ortho est libre. On étherifie les composés insolubles formés.

Exemples : On chauffe durant 4 heures environ, au bain d'huile, avec réfrigérant à reflux :

Acide diéthyl-m-amido-oxybenzoylbenzoïque	75 parties
β-naphtol	45 »
Acide sulfurique à 50 %	1 000 »

On sépare l'acide et reprend le résidu insoluble par de la soude caustique à 10 % qui laisse une poudre presqu'incolore. Celle-ci se dissout en rouge très bleuté dans HCl chaud. Le chlorhydrate est peu soluble et incristallisable.

On éthérifie ce composé par un alcool et un acide, par un éther alcoylhalogéné, le sulfate neutre d'éthyle ou de méthyle. Le chlorhydrate de l'éther obtenu est moyennement soluble dans l'eau ; une addition de sel de soude ne déplace que lentement, à froid, la base colorante. Celle-ci teint le coton tanné en nuances rouges, bleutées.

L'α naphtol donne un colorant analogue. Le dérivé du phénol est très soluble dans l'eau et teint en nuances rouges, orangées.

Colorants de la série du triphénylméthane. Addition au n° 106721. The Vidal Fixed Aniline Dyes Limited et Louis Haas, à Paris. — (Br. 116352, du 1er septembre 1898.)

On condense avec le tétraméthyldiamidobenzhydrol, au lieu des hydrazines énumérées au brevet principal, les hydrazines de l'orthotoluidine.

l'acide o-toluidinesulfonique $CH^3 : AzH^2 : SO^3H$. .	= 1 : 2 : 4
ou l'acide isomère	= 1 : 2 : 5
l'acide p-toluidinesulfonique $CH^3 : AzH^2 : SO^3H$. . .	= 1 : 4 : 2
ou son isomère	= 1 : 4 : 3

la p-chloraniline.

Les colorants dérivés des o-hydrazines teignent des fibres animales en rouge, violet ou bleuté ; les dérivés des p-hydrazines donnent des nuances jaunes, verdâtres.

Colorants bruns de la série de l'acridine. Farbenfabriken « anciennement » F. Bayer et Cie. — (Br. 116353, du 4 juillet 1899.)

On condense les éthyldiamidodiphénylméthane (ou ditolylméthane), ayant un groupe amidé en ortho par rapport au carbone-méthane, avec un sel d'amine ou de diamine aromatique primaire, dont le résidu se fixe dans la molécule en ortho par rapport à l'autre groupe amidogène.

Exemple : On chauffe à 160°, en marmite émaillée avec agitateur un mélange de 27 kilogrammes d'amidotétraméthyldiamidodiphénylméthane avec 20 kilogrammes de chlorhydrate de m-toluylènediamine.

Après 8 heures environ, la réaction est achevée. On reprend par l'eau acidulée d'acide chlorhydrique et précipite la matière colorante par le sel et le chlorure de zinc. Cette couleur d'un jaune intense offre toutes les propriétés de celle qu'on obtient suivant les indications du brevet 114261.)

Colorants du groupe des phtaléines préparés au moyen des éthers sulfoniques de la fluorescéine. FARBWERKE « anciennement » MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hœchst s/M. — (Br. 116415, du 1er août 1899.)

On chauffe la fluorescéine avec un chlorure d'acide aromatique sulfonique. L'éther sulfonique de la fluorescéine ainsi obtenu est condensé avec une amine grasse ou aromatique primaire ou secondaire.

C'est ainsi qu'en traitant l'éther p-toluènesulfonique de la fluorescéine par le chlorhydrate de diméthylamine, on obtient directement la tétraméthylrhodamine avec une petite quantité de rhodol.

Pour préparer l'éther p-toluènesulfonique de la fluorescéine, on chauffe 376 parties de fluorescéine sèche avec 382 p-de chlorure p-toluènesulfonique C^7H^7. SO^2. Cl. On lave le produit à l'eau, puis à la soude étendue et l'emploie directement pour la cuite ou le purifie par cristallisation dans le benzène (point de fusion 163-165° C.)

L'action de l'amine sur cet éther fluorescéinique s'effectue dans les conditions suivantes : on chauffe vers 220° C., en remuant :

Ether toluènesulfonique de la fluorescéine	128 parties
Chlorhydrate de diméthylamine	128 »
Chlorure de zinc.	80 »
Chaux	60 »

Le produit de la cuite est lavé à l'ébullition avec une solution de soude carbonatée, puis repris par l'acide chlorhydrique. La tétraméthylrhodamine précipitée par le sel contient encore un peu de diméthylrhodol dont on la débarrasse par un nouveau traitement avec une lessive de sel de soude.

Préparation de colorants au moyen des rhodamines phtaliques et des bases aromatiques. FARBWERKE « anciennement » MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hœchst s/M. — (Br. 116416, du 19 mai 1900.)

On a montré dans le brevet 75500 comment les rhodamines peuvent être transformées par l'action de bases aromatiques secondaires ou tertiaires en colorants plus solubles et plus solides. L'emploi de l'oxychlorure de phosphore comme agent de condensation offre quelques inconvénients ; en particulier dans le cas de la diéthylrhodamine, une partie du produit se résinifie, d'où difficulté dans l'extraction de la matière colorante et déchet de rendement.

On remédie à ces inconvénients en employant au lieu d'oxychlorure de phosphore ou concurremment avec lui un sel haloïde anhydre du fer ou de l'aluminium, en particulier le chlorure d'aluminium.

Procédé de préparation d'acides sulfoniques de colorants anthracéniques. BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, Ludwigshafen. — (Br. 116546, du 19 octobre 1898.)

Les produits de condensation des dialphyl-diamidoanthraquinones halogènes substituées avec les amines aromatiques primaires (brevet 109261), sont traités par les agents de sulfoconjugaison habituels.

Soit par exemple le produit de condensation de la bromdiphényldiamidoanthraquinone avec l'aniline. On en traite 10 parties par 100 de monohydrate sulfurique en abandonnant à elle-même la liqueur que l'on agite de temps à autre, en maintenant une température voisine de 40° C., jusqu'à ce qu'une tâte soit soluble entièrement à l'eau. On verse dans un excès d'eau et précipite le colorant par NaCl ou KCl. Il est bien soluble dans l'eau chaude en vert ; une addition d'alcali modifie à peine la nuance. Le colorant sec est une poudre gris verdâtre qui se dissout en vert bleu dans l'acide sulfurique concentré. On obtient sur laine chromée des nuances vert pur, très solides.

Procédé électrolytique de préparation de nouvelles matières colorantes. WALTHER LOEB, à Bonn. — (Br. 116336, du 2 décembre 1899.)

On soumet à la réduction électrolytique un mélange d'un nitrodérivé et d'une base aromatique. Comme électrolyte, on emploie une solution concentrée d'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour qu'une addition d'eau en sépare une fraction de l'amine non salifiée. Un pareil mélange dissout des quantités considérables de nitrodérivé. On prendra par exemple :

Aniline	2 parties
Acide chlorhydrique fumant	1 »
p-nitrophénol	1/2 partie environ

Après électrolyse, on ajoute de l'acide chlorhydrique pour salifier toute la base ; il se sépare un précipité brun qu'on met à digérer avec de l'ammoniaque. Cette base colorante cristallise de sa solution alcoolique en feuillets bruns bronzés, fondant à 196-197°. Elle est insoluble dans l'eau, bien soluble dans le chloroforme, moins dans l'éther, peu dans l'alcool froid.

Les colorants ainsi obtenus offrent de l'analogie avec les indulines et les nigrosines ; on les emploie comme eux, soit en liqueur alcoolique, soit après solubilisation par sulfoconjugaison.

Colorants noirs substantifs pour coton. BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, Ludwigshafen. — (Br. 116172, du 15 décembre 1899.)

Les produits de condensation de 1 molécule de 1-3-dinitro-4-6-dichlorbenzène avec 1 molécule d'o-amidophénol ou de p-amidophénol, ou de leurs acides carboniques ou sulfoniques dérivés sont traités par l'ammoniaque. Les dinitro-amido-oxydiphénylamines ainsi obtenues, qui contiennent dans un même noyau des groupes substituants nitro et amido, sont soumis à la fusion alcaline avec soufre.

Le produit de la cuite est repris par peu d'eau, et la liqueur filtrée étendue de beaucoup d'eau, abandonne des flocons noirs qu'on recueille, lave, presse et sèche.

La dinitro-amido-p-oxydiphénylamine est, en aiguilles rouges, fusibles à 214, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

La dinitro-o oxydiphénylamine fond à 212.

Procédé de fabrication d'un bleu direct pour coton. Deutsche Vidal Farbstoff Actiengesellschaft, à Coblentz. — (Br. 116337, du 1er juin 1899.)

La p-amido-oxydiphénylamine, obtenue en chauffant vers 160-180° le chlorhydrate de p-amidophénol avec la p-phénylènediamine, est fondue avec du soufre et du sulfure de sodium.

Lorsque la température atteint 160, il s'établit un dégagement régulier d'hydrogène sulfuré. On monte peu à peu, dans l'espace de 3 heures, jusqu'à 180°. Le dégagement de H^2S fait place alors à un dégagement d'ammoniaque qui indique la fin de l'opération.

La masse rouge brun se dissout en bleu dans l'eau. La liqueur teint directement le coton en belles nuances indigo. Le composé colorant déplacé de la liqueur par un acide est insoluble dans l'eau ; sa solution sulfurique est vert bleu.

Procédé de préparation d'un colorant noir soufré. Dahl et Cie, Barmen. — (Br. 116338, du 25 février 1900.)

On fond avec du soufre et du sulfure de sodium un mélange à molécules égales de dinitrophénol ($OH : AzO^2 : AzO^2 = 1 : 2 : 4$) et d'acide p-amidophénolsulfonique. Le colorant obtenu est différent du mélange des produits de la cuite soufrée de chacun des constituants. Il teint le coton non mordancé en noir pur sans les reflets verts, bleus ou rougeâtres du noir Vidal ou du noir immédiat. Il égalise bien et les nuances n'ont besoin d'aucun renforcement.

Procédé de préparation de colorants soufrés teignant directement. Gesellschaft fur Chemische Industrie, Bâle. — (Br. 116339, du 16 mars 1900)

On soumet à la cuite soufrée les dérivés oxy-alphyldinitranilinesulfoniques obtenus en condensant l'acide dinitrochlorbenzènedisulfonique 4 : 6 : 1 : 2 ou 2 : 6 : 1 : 4 avec un amidophénol.

Pour la préparation de l'acide 2 : 6 dinitro 1 : 4 chlorbenzènesulfonique, voir le brevet français 287180.

La condensation avec un amidophénol ou dérivé s'effectue par ébullition en liqueur aqueuse, en présence d'acétate de sodium, par exemple.

Les acides oxyphényldinitranilinesulfoniques sont solubles, en orangé foncé, dans la soude carbonatée. Ils cristallisent aisément.

On chauffe 10 parties d'un de ces produits de condensation avec 18 parties de tétrasulfure de sodium (Na^2S^4) ou avec un mélange de 20 parties de monosulfure cristallisé et de 8 parties de soufre. La cuite dure une dizaine d'heures et s'achève vers 200°. Traitement ultérieur et mode d'emploi sont analogues à ceux des colorants soufrés analogues. On obtient sur coton non mordancé, en bain de sulfure alcalin chargé de sel, des nuances violettes, brunes, ou gris violet, solides aux acides.

Procédé de préparation d'un colorant noir direct pour coton. Deutsche Vidalfarbstoff Actien Gesellschaft, à Coblentz. — (Br. 116354, du 6 juin 1899.)

On traite par une solution de thiosulfate à 100° environ, un amidooxy ou amidodérivé du benzène au moins trisubstitué. Le produit obtenu est chauffé au bain d'huile vers 200° avec ou sans addition d'un solvant organique, aniline, crésol, phénol. On obtient ces nouveaux colorants avec le diamidophénol 1 : 2 : 4, la diamidorésorcine 1 : 3 : 4 : 6 et les diamidocrésols 1 : 2 : 3 : 5 et 1 : 3 : 4 : 6 dérivés des o- et m-crésols.

Les propriétés générales de ces composés sont les suivantes : solubles en noir dans les alcalis caustiques, peu solubles dans les carbonates alcalins, insolubles dans les acides étendus, solubles en noir foncé dans l'acide sulfurique concentré ou dans l'aniline.

Procédé de préparation d'un colorant pour coton. Addition au n° 114267. Farbwerke « anciennement » Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. 116417, du 7 décembre 1899.)

Le dérivé d'oxydation du produit intermédiaire de la naphtazarine décrit dans le brevet 101372 est chauffé avec des sulfures alcalins eu présence de chlorure de zinc. On emploie par exemple :

Produit intermédiaire oxydé	60 parties
Sulfure de sodium cristallisé	300 »
Soufre	60 »
Chlorure de zinc, solution a 40° Bé	30 »

On chauffe durant une huitaine d'heures à 160-170°. Il se dégage de l'ammoniaque. La cuite se dissout en bleu foncé, devenant violet en liqueur étendue. Les acides déplacent le colorant qui est soluble dans les alcalis caustiques ou carbonatés et dans l'ammoniaque. Il teint directement le coton en violet bleu virant au noir par passage dans un bain de sel métallique.

Procédé de préparation d'un colorant noir substantif pour le coton. Kalle et Cie, à Biebrich. — (Br. 116418, du 5 avril 1900.)

On chauffe au reflux une solution alcoolique de diphénylthio-urée et de dinitrochlorbenzène. Le produit de condensation formé est soumis à la cuite soufrée.

Le nouveau colorant teint directement le coton en noir intense et solide. Il est bien soluble dans l'eau, peu dans l'alcool. La couleur noir verdâtre de sa solution aqueuse vire au noir bleuté par addition d'alcali. La solution dans l'acide sulfurique concentré est d'un très beau vert ; par dilution, elle fournit un précipité en flocons noirs verdâtres.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé de production de nouveaux dérivés du tannin contenant du brome, par Société für anilin fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 302905. — 9 août 1900. — 16 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer des combinaisons inodores, insolubles dans l'eau et les acides, solubles en rouge dans les alcalis, par action du brome sur la gélatine-tannin ou la gélatine, ou de l'albumine sur des solutions bromo-tanniques, ou de l'aldéhyde formique.

Description. — Dissoudre 1,5 kil. de tannin dans 7,5 lit. d'alcool à 95 %, ajouter 1,5 kil. de brome à la température ordinaire, faire chauffer, diluer dans l'eau et précipiter par 70 litres de solution aqueuse de gélatine à 1 1/2 %. On peut ajouter 2 kilogrammes d'albumine dissoute dans 50 litres d'eau, au lieu de gélatine, ou 0,725 d'aldéhyde formique à 40 % non diluée, puis on précipite par l'acide chlorhydrique concentré, 35 kilogrammes (?)

Fabrication des articles creux en cellulose, par Thomas, chimiste, et Bonavita, ingénieur, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 302908. — 9 août 1900. — 16 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire un ruban de viscose, puis à tremper dans une solution à 2 ou 3 % de chlorure ou de sulfate de zinc, après gélatinisation et lavage à l'eau salée.

Procédé de purification de l'anthracène brut avec récupération du corps employé comme épurant, par Wirth, rep. par Brandon. — (Br. 302998. — 13 août 1900. — 20 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but surtout la séparation du carbazol. Dans ce cas, on transforme le carbazol en dérivé nitrosé, en présence d'un liquide indifférent, dans lequel le nitrosocarbazol est soluble, tandis que l'anthracène y est insoluble. Puis, on sépare l'anthracène par filtration, et on recueille l'acide nitreux en traitant les eaux-mères par l'acide sulfurique à 1,3 à chaud ou à froid par l'acide à 1,7. Il y a production du dérivé vert du carbazol, que l'on peut employer, tandis que l'acide nitreux donne du bioxyde d'azote.

Description. — *Exemple :* On prend 100 kilogrammes d'anthracène brut pulvérisé à 32 % d'anthracène et 60 % de carbazol. On les mélange dans un réservoir, muni d'un agitateur, avec 300 kilogrammes d'huile légère de goudron et 14 kilogrammes de nitrite de sodium (110 % de la quantité calculée). On ajoute quantité suffisante d'acide sulfurique au cinquième pour dégager lentement l'acide nitreux. Après réaction, on traite par l'eau pour dissoudre le sulfate de sodium formé. Pour obtenir l'acide nitreux, on traite les eaux-mères par trois fois leur poids d'acide sulfurique au cinquième.

Nouveau procédé de fabrication de l'acide sulfurique, par Raynaud et Pierron, rep. par Josse. — (Br. 303014. — 14 août 1900. — 20 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de l'acide sulfurique par l'action de l'air sur l'acide sulfureux, en présence de corps catalytiques.

Description. — 1° Préparation de l'acide sulfureux par *a*) par décomposition de l'acide sulfurique par le procédé Winkler, *b*) par combustion de soufre ou de sulfures ; 2° purification de l'acide sulfureux α) par l'action d'une pression de 10 atmosphères, suivie d'une détente brusque, β) en faisant agir des agents condensant les gaz, tels que le kieselgühr ou autres corps naturels ou artificiels, γ) ou bien par un procédé chimique ; 3° le corps catalytique est formé d'oxydes artificiels (tantale, titane, tungstène, vanadium, niobium, silicium, zirconium, molybdène), chargés de noir de platine ; 4° on chauffe entre 300-700° C. pour produire la catalyse et l'on règle la température en entourant la masse catalytique d'une substance bouillant à haute température comme la paraffine ; 5° on condense ensuite les gaz dans des chambres de condensation refroidies ; enfin, on enlève l'anhydride sulfurique en réchauffant les chambres pour le faire fondre.

Perfectionnement dans la fabrication de l'alumine, par Hall, métallurgiste à Niagara Falls, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 303045. — 14 août 1900. — 20 novembre 1900.)

Objet du brevet — Procédé consistant à traiter la bauxite ou autres minerais alumineux par un liquide alcalin pour former un aluminate, auquel on ajoute de la chaux.

Description. — *Exemple :* Pour une bauxite en partie calcinée à 78 % d'alumine, on mélange 133 parties de chaux à 95 % d'oxyde de calcium, 190 parties de cendres de soude à 98 % et 100 parties de bauxite. On ajoute de l'eau, de manière à faire une liqueur à 20-28° B., soit 700 kilogrammes d'eau. Les quantités ci-dessus sont calculées pour 2 à 3 unités de carbonate sodique par unité d'alumine. On chauffe à la vapeur injectée, sous pression de 64 kilogrammes, pendant 1 à 3 heures en agitant. L'alumine forme un aluminate de sodium que l'on décompose pour isoler l'alumine.

Procédé pour obtenir de l'alumine pure de la bauxite, par Hall, métallurgiste à Niagara Falls (E. U.), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 303046. — 14 août 1900. — 20 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à obtenir l'alumine par voie électrolytique.

Description. — Pour cela, on traite, par exemple, la bauxite calcinée, additionnée de 5 à 15 % de charbon, avec un courant de 28 volts environ et 1 500 ampères pour un four de 25 centimètres de diamètre. On chauffe jusqu'à réduction d'une partie de l'alumine qui fournit de l'aluminium, qui s'unira facilement aux métaux, tels que le fer et le titane réduits pour former un alliage que l'on pourra séparer.

Perfectionnement dans les siliciures et les procédés de fabrication, par Société The international chemical company, rep. par Hildebrand. — (Br. 303115. — 20 août 1900. — 23 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer au four électrique un mélange de carbonate alcalino-terreux, de quartz et de charbon.

Description. — *Exemple :* Chauffer au four électrique 197 à 200 parties de carbonate de baryum, suivant sa pureté, 120 à 130 parties de quartz, 84 à 90 parties de charbon, coke ou anthracite, suivant la pureté. On obtient un siliciure qui, par l'eau, donne de l hydrogène et avec l'acide chlorhydrique, du silicométhane. Le siliciure de calcium donne, par l'acide chlorhydrique, un nouveau corps cristallin jaune Sr^2H^2, le silicoacétylène, qui s'oxyde chauffé dans l'air en donnant de la silice et de l'eau et en tube scellé, du silicium et de l'hydrogène ; avec la soude caustique à 20 $^0/_0$, il produit de l'hydrogène.

Perfectionnement à la préparation des anhydrides, par Dubosc et Kessler, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 303117. — 20 août 1900. — 23 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Préparation des anhydrides organiques dans le vide ou dans une atmosphère raréfiée.

Procédé de fabrication de l'acide lactique et des composés lactiques au moyen du sérum du lait, par Paul, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 303126. — 20 août 1900. — 23 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but la préparation, au moyen du lait, d'un liquide contenant de l'acide lactique et d'autres produits.

Description. — Le sérum de lait, débarrassé de caséine, est additionné d'un lait de chaux et évaporé jusqu'à réaction alcaline, puis évaporé à 20° B. On décompose par un acide, puis on filtre le liquide qui contient de l'acide lactique, etc. Ce produit gonfle les peaux et permet d'obtenir des solutions gélatineuses liquides.

Procédé de purification de la matière agglutinante extraite des cossettes de betteraves, par Margulies, rep. par Assi et Genès. — (Br. 303295. — 27 août 1900. — 29 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Soumettre à la dialyse le liquide d'extraction des cossettes traitées par un alcali ou un acide.

Procédé perfectionné pour l'extraction du protoplasme de la levure, par Société anonyme Force, rep. par Klotz. — (Br. 303326. — 28 août 1900. — 30 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à extraire à froid le protoplasme de la levure en mélangeant, à la levure pressée ou même liquide, une quantité de gomme arabique, chlorure de sodium, carbonate de sodium, sucre, ou autre ingrédient possédant la propriété de fluidifier la levure pressée ; puis, lorsque la fermentation de la masse est bien établie, on y ajoute de temps en temps de nouvelles quantités de levure pressée.

Description. — *Exemple :* 100 kilogrammes de levure, 10 kilogrammes de gomme arabique pulvérisée sont mélangés ; au bout de 4 à 5 heures, la fermentation commence, 24 heures après, on ajoute 50 kilogrammes de levure et ainsi de suite pendant dix, quinze ou vingt jours. On élimine les produits résiduaires pour isoler le protoplasma fluidifié.

Nouvelle méthode de production du carbonate de sodium et de la soude caustique, par Kurn, rep. par Bert. — (Br. 303327. — 28 août 1900. — 30 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé électrolytique de préparation de la soude caustique, que l'on sature ensuite à l'ébullition par l'acide carbonique.

Procédé de préparation d'un nouvel antiseptique pouvant être utilisé pour la désinfection des locaux, ou autres applications, par Pallière, rep. par Rabilloud. — (Br. 303622. — 12 septembre 1900. — 10 décembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir l'iode ou les iodures sans pression sur le formol ou ses polymères.

Description. — *Exemple :* 20 kilogrammes de trioxyméthylène, 1 kilogramme d'iode métallique sont chauffés ensemble sous pression.

Procédé pour la fabrication de l'acide picrique, par Wenghoffer, rep. par Nauhard. — (Br. 303683. — 13 septembre 1900. — 11 décembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer l'aniline ou son sulfo en diazo, puis en phénol et en acide picrique.

Description. — *Exemple :* 100 kilogrammes d'acide sulfanilique, 40 kilogrammes d'azotite de potasse, 28 kilogrammes d'acide sulfurique sont mélangés. On filtre et l'on introduit la masse jaunâtre qui contient environ 20 $^0/_0$ d'eau, dans quantité suffisante d'acide azotique, de manière que la densité soit ramenée à 40° B. avec l'eau contenue dans le corps jaune. On chauffe, puis, on arrête le chauffage avec la cessation du dégagement d'azote. On laisse reposer 36 heures et l'acide picrique se dépose.

TEINTURE. — APPRÊTS. — IMPRESSION. — PAPIERS PEINTS

Nouveau procédé de suppression de l'inflammabilité et de l'explosion de la nitrocellulose ou pyroxyline, par Plaissety, 54, rue Rennequin (Paris). — (Br. 396433. — 24 janvier 1900. — 9 mai 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner d'azotate d'alumine la nitrocellulose dissoute dans l'acétate d'éthyle et destinée à la fabrication de la soie artificielle.

Perfectionnement dans le blanchiment des matières textiles végétales, par CROSS, chimiste à Londres et PARKER, chimiste à Nuckmore (Irlande), rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 297284. — 16 février 1900. — 2 juin 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à saturer les matières végétales textiles avec des solutions et des mélanges alcalins en les exposant en largeur à l'action de la vapeur.

Description. — Les mélanges alcalins sont formés de 800 grammes de son, 60,400 kil. de silicate, 680 de soude caustique, 800 d'huile, 45 litres d'eau. Pour les tissus de lin à contexture lâche tels que la batiste ou les étoffes damassées, on ajoute 70 litres d'eau au lieu de 45 en conservant les autres proportions.

Production de dessins blancs sur tissus de soie bleue et indigo, par SOCIÉTÉ BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, rep. par BLÉTRY. — (Br. 297369. — 19 février 1900. — 6 juin.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ronger d'abord l'étoffe à la manière usuelle et à soumettre ensuite à un procédé de blanchiment au moyen d'acide sulfureux sous forme de gaz ou en solution aqueuse ou de bisulfite ou enfin de peroxyde d'hydrogène. Les tissus qui ont été teints à la cuve à chaud ou à froid sont imprimés d'une encre d'enlevage dont voici la composition : 75 parties d'eau, 20 parties de gomme anglaise, puis on passe en bain chaud usuel d'acide sulfurique et d'acide oxalique, on rince, puis on passe au bain composé d'acide sulfureux à 4° B. ou de solution de bisulfite à 5° B, ou dans une atmosphère d'acide sulfureux, ou dans une solution de peroxyde d'hydrogène de 5 parties d'eau additionnée de 0,2 d'ammoniaque à 20 %. On laisse séjourner quelques heures, puis on rince.

Procédé d'enlevage au moyen d'hydrosulfite, par SOCIÉTÉ BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, rep. par BLÉTRY. — (Br. 297370. — 19 février 1900. — 6 juin 1900.)

Objet du brevet. — Procédé d'enlevage sur fibres textiles teintes (laine, coton, soie et tissus mixtes) au moyen de dissolutions concentrées d'hydrosulfite solide utilement additionné de bisulfite sodique en présence ou non de dissolvants (acétine, glycérine) d'alcalis ou de sels à réaction alcaline, d'aluminate, d'acides organiques ainsi que de matières colorantes résistant à l'action de l'hydrosulfite.

Description. — Exemple : 150 à 250 grammes d'hydrosulfite zinco-sodique sont dissous dans l'eau tiède, on ajoute 600 à 580 grammes d'eau de gomme à 1 : 1, puis on complète le litre. Imprimer, sécher, vaporiser ; pour laine il est avantageux que la vapeur soit la plus humide possible.

Nouveau procédé pour rendre les objets imperméables, par HEPBURN, rep. par BURGIN. — (Br. 297826. — 3 mars 1900. — 18 juin 1900.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de rendre imperméables les objets en les imprégnant d'une solution d'un sel à acide gras provenant de la saponification des graisses, sel bien neutre et d'un tungstate, puis de soumettre à l'action d'un sel métallique.

Description. Exemple : — Imprégner avec le liquide suivant : 1° tungstate de sodium 100 grammes, eau 250 ; 2° oléate de sodium en solution à 10 % 300, eau 250. Mélanger les deux solutions et soumettre à l'action d'une solution à 160 grammes par litre de sulfate de zinc, de cuivre, etc.

Nouvelle méthode pour donner du poids aux produits textiles, par BROTHERS, à Manchester, rep. par LITZELMAN et TAILFER. — (Br. 298985. — 6 avril 1900. — 23 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à passer le tissu dans une solution de chlorure de calcium a 1/14e puis, dans une solution saturée d'un sulfate soluble.

Procédé pour rendre ignifuges et imperméables les tissus en tous genres, par BASWIRTZ, à Berlin, rep. par MATRAY. — (Br. 298989. — 6 avril 1900. — 23 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tremper les tissus à imperméabiliser dans un liquide composé de colle chromée, de sulfate d'ammoniaque et d'amphibolin (?)

Description. — On trempe les tissus dans un mélange de 34 parties d'amphibolin, 2 parties de colle, 2 parties d'alun de chrome, 2 parties de sulfate d'ammoniaque et 53 parties d'eau.

Procédé de teinture du fil de coton et de laine, en forme de chaîne, de ruban, de corde et d'écheveaux, par SOCIÉTÉ BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, rep. par BLÉTRY. — (Br. 299171. — 11 avril 1900. — 28 juillet.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ne pas teindre dans le liquide lui-même mais dans l'écume des bains bouillants en y ajoutant les moyens usités de fixage des colorants.

Description. — Exemple : On compose un bain avec eau environ 25 litres, sulfate de sodium 400, brun thiazine R. 40 et on fixe au-dessus du bain 4 kilogrammes de chaîne de coton, on fait bouillir une heure et demie en ayant soin que le niveau du liquide reste constant.

Procédé de teinture pour les colorants soufrés par Manufacture Lyonnaise de matières colorantes, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 299373. — 17 avril 1900. — 2 août 1900.)

Objet du brevet. — Emploi du trithiocarbonate de sodium pour la teinture en noir immédiat, Vidal, bleu immédiat, bronze immédiat, brun immédiat, brun Katiguène, Kryogène, etc.

Description. — Exemple : 100 kilogrammes de coton sont teints pendant 1 heure au bouillon avec 15 kilogrammes de noir immédiat Ventia, 7,5 kil. de trithiocarbonate de sodium, 30 de sel, une partie du trithiocarbonate peut être remplacé par sulfure de sodium

Procédé pour la teinture avec les acides amidooxyanthraquinone sulfoniques, par SOCIÉTÉ FARBENFABRIKEN, rep. par THIRION. — (Br. 299698. — 26 avril 1900. — 13 août 1900.)

Objet du brevet. — Procédé pour la teinture de la laine non mordancée avec les acides sulfoniques de l'amidooxyanthroquinone et empêchant le virage au rouge des nuances obtenues avec ces colorants. Procédé consistant à ajouter au bain des agents réducteurs comme l'acide sulfureux.

Procédé de teinture des fibres textiles directement sans mordants par un réducteur spécial avec les matières soufrées colorantes, par Gabriel Descat, teinturier, à Amiens (Somme), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 299733. — 26 avril 1900. — 14 août 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant essentiellement à appliquer à la teinture en colorants sulfurés les réducteurs déjà employés dans la préparation des cuves d'indigo.

Description. — On dissout dans de l'eau chaude 6 kilogrammes de noir bleu sulfuré (noir-bleu immédiat noir Vidal). On ajoute la solution dans un bain de teinture contenant, suivant les marchandises à teindre et la forme du récipient, bac, cuve, etc., de 100 à 1 000 litres d'eau et garnis de 50 à 80 litres d'hyposulfite de sodium à 13 ou 14° B. selon l'intensité du produit à employer. La température est portée à 40°-50° C. et le bain prend une couleur jaune brun. Si les tissus sont légers on les met tremper à sec dans les cuves, mais pour les plus difficiles on les mouille et on les essore avant de les teindre. Le procédé permet d'appliquer les noirs sulfurés associés à l'indigo et à l'alizarine.

Amélioration dans la teinture de l'indigo en cuve par Compagnie Parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune.

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter à la cuve à indigo préparée à la manière ordinaire une substance ayant la propriété de maintenir l'indigo blanc en solution dans une liqueur neutre ou acide, de façon à n'avoir plus besoin de maintenir la cuve alcaline durant tout le procédé car par l'addition d'acide ou de sels acides il se produit une réaction neutre ou acide pendant le passage de la marchandise.

Description. — *Exemple :* Bleu sur 50 kilogrammes de marchandise peignée dans l'Obermayer. Préparation de l'hydrosulfite, 24 litres de bisulfite (38°-40° B.) sont dilués dans 150 litres d'eau à 20°-25° C. et additionner lentement en remuant bien de 11 kilogrammes de poudre de zinc délayée en pâte avec de l'eau. Le tout est ensuite remué pendant une demi-heure. 3 à 4 kilogrammes de chaux vive éteinte avec de l'eau sont additionnés de 20 litres d'eau pour former un lait de chaux. Ce mélange est ajouté une demi-heure plus tard à la solution d'hydrosulfite. Après la dernière addition on laisse reposer le tout pendant 1 heure et on décante la solution claire. Préparation de la cuve-mère : 1 kilogramme d'indigo pur broyé à 100 $^0/_0$ et 6 litres de soude caustique à 40° B. (c'est-à-dire la plus petite quantité nécessaire pour transformer l'indigo en sel de soude) sont dilués avec 100 litres d'eau additionnée de 180 litres de la solution d'hydrosulfite. Le tout est chauffé à 60° jusqu'à ce que l'indigo soit dissous et réduit. On met 50 kilogrammes de peigné bien mouillé auquel on ajoute la quantité nécessaire d'eau suivant la grandeur de l'appareil. On chauffe le tout à 50° C. On ajoute alors 40 litres de la cuve-mère (contenant 1 kilogramme d'indigo à 100 $^0/_0$) et on met l'appareil en marche. On ajoute alors 5 litres d'une solution de colle à 1 : 10, ensuite 6 litres et demi de bisulfite à 40° B. dilué jusqu'à acidité de la cuve Au bout d'un quart d'heure la cuve est presque épuisée et l'on retire le peigné et l'oxyde comme à l'ordinaire.

Nouveau procédé de dégraissage industriel des laines brutes, par Société Délainage verviétois Peltzer et Cie, par Thirion. — (Br. 300105. — 8 mai 1900. — 27 août 1900.)

Objet du brevet. — Emploi du tétrachlorure de carbone pour le dégraissage des laines brutes.

Nouveau procédé de blanchiment des matières textiles et végétales fondé sur l'emploi d'une solution d'acide hypochloreux, par Lagache, rep. par Danzer. — (Br. 300173. — 8 mai 1900. — 29 août 1900.)

Objet du brevet. — Emploi d'une solution d'acide hypochloreux obtenu par l'action de l'acide carbonique sur les hypochlorites.

Procédé pour teindre le coton et autres matières fibreuses végétales sous toute forme en rouge d'alizarine (véritable rouge turc) et autres couleurs d'alizarine, par Koenfeld, fabricant, à Prague (Bohême.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de remédier aux inconvénients de la teinture en rouge turc que l'on rencontre dans la teinture du coton brut (rubans peignés, rubans cordés canettes et autres) provenant de ce que dans le bain d'alizarine cette dernière, insoluble, se dépose à la surface de la fibre et empêche celle-ci de se saturer de colorant. L'alizarine en solution en présence de la chaux présente des inconvénients semblables. Le présent procédé consiste à ajouter au bain d'alizarine après traitement préalable à l'huile ou à l'alumine, suivant une méthode connue quelconque, la chaux nécessaire au développement de la couleur sous forme de saccharate de calcium.

Description. — A 1 000 litres d'eau, on ajoute 4,300 gr. d'alizarine à 20 $^0/_0$ et la solution de 230 grammes de soude calcinée, 860 grammes de saccharate de calcium et si cela est nécessaire 80 grammes de tannin ; ce bain est calculé pour 35 kilogrammes de coton que l'on passe à froid ou à une température croissante pendant 10 à 15 minutes dans le bain. Puis on vaporise 1 heure ou deux à 1 et demie atmosphère de pression.

Perfectionnement dans le mordançage des laines, par Société für Anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 300356. — 15 mai 1900. — 3 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner les bains de bichromate de potassium ou de sodium de sulfate d'ammonium. Il y a, sous l'influence de la chaleur, décomposition du sel ammoniacal, dégagement ou oxydation du gaz ammoniac par l'acide chromique qui se trouve ainsi réduit partiellement et l'oxyde ainsi obtenu se fixe facilement et lentement sur la fibre.

Description. — *Exemple :* Dissoudre à l'ébullition 1 kilogramme de sulfate d'ammonium et 5 kilogrammes de rouge d'anthracène, dans une cuve de 2 000 litres On introduit 100 kilogrammes de laine peignée, on agite et on manipule 2 heures jusqu'à ce que le bain soit épuisé. On rince, lave et sèche.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par MM. Bach et Jandrier

COMBUSTIBLES. — ÉCLAIRAGE. — ALLUMETTES. — GAZ

Composition inflammable pour allumettes. L. et A. Purgotti, à Pérouse (Italie). — (Br. anglais 10865, du 24 mai 1899.)

Les substances employées, en proportions pouvant être variées, pour la préparation d'une masse pour allumettes inflammables sur des surfaces quelconques, sont : sulfocyanure de cuivre, soufre, chlorate de potasse.

Eventuellement on ajoute du chromate de baryum ou du sulfure d'antimoine. La composition contient en outre du verre pulvérisé ou du sable quartzeux fin et un épaississant, colle, gélatine, gomme arabique ou analogue, le tout empâté avec de l'eau.

Perfectionnement à la préparation de masses inflammables sans phosphore. N. Truillet, à Barcelone. — (Br. anglais 9992, du 11 mai 1899.)

Les constituants essentiels de la pâte formant la tête des allumettes en bois, cire, etc., sont l'hyposulfite d'antimoine et le chlorate de potassium. On ajoute un colorant, cinabre, minium, bleu de Berlin ou autre, une substance à friction, verre pulvérisé par exemple. Le tout est mélangé avec de l'eau, convenablement épaissie.

Au lieu d'employer l'hyposulfite d'antimoine en nature, on peut faire usage de substances capables d'engendrer ce sel par leur réaction.

Procédé de purification des huiles minérales, pétroles, huiles de schistes bitumineux et autres analogues. T. Macalpine, à Chiswick-Middlesex. — (Br. anglais 10391, du 17 mai 1899.)

Le procédé repose sur l'emploi d'une préparation acétylénique du manganèse que l'on délaie dans l'huile à épurer. Après un temps de contact suffisant, on laisse reposer et distiller l'huile, de préférence dans le vide.

On ajoute éventuellement un acide ou un alcali à la composition acétyléno-manganique. La préparation de cette dernière est décrite dans le brevet anglais n° 3381 de 1899.

Procédé de préparation de corps incandescents. R. A. Nielsen, à Copenhague. — (Br. danois 3415, du 15 février 1900) (*Chem. Ztg.*)

L'auteur fond, au creuset électrique, des composés à très haut point de fusion, tels que les oxydes rares du groupe de l'aluminium, ou les oxydes de zirconium, thorium, molybdène, tungstène, uranium, titane, vanadium, niobium, tantale.

Avant de devenir liquides, tous ces oxydes passent par un état pâteux qui permet de les tirer en fils selon les procédés connus et déjà employés pour filer l'asbeste, le quartz et autres analogues.

On emploie ces fils, qui conservent une souplesse très suffisante, à former des corps incandescents. Pour augmenter le pouvoir émissif de ces pièces, on les trempe dans une solution de sel de terre rare et calcine ; le fil se recouvre ainsi d'un enduit rugueux d'oxyde de thorium, cérium, etc.

Procédé d'épuration des huiles minérales. The alcohol Syndicate à Londres. — (Br. américain 655500. — 25 mai 1899. — 7 août 1900.)

Les pétroles et huiles minérales sont traités par de l'acétylène en un composé de manganèse avec ou sans addition d'acide, d'alcali ou autres agents de purification.

Procédé de fabrication continue du gaz à l'eau. Addition au brevet 103454. E. F. H. Claus, à Meerane (Silésie). — (Br. allemand 113213, du 20 juin 1899.)

Le brevet 103454 décrit la préparation continue de gaz à l'eau par injection de charbon en poudre et de vapeur d'eau dans un espace fortement chauffé.

Le combustible solide peut être remplacé dans cette fabrication par un combustible liquide comme un hydrocarbure, du pétrole tout venant ou un résidu de pétrole.

Procédé pour épurer le gaz à l'eau et notamment le débarrasser de sa teneur en fer par oxydation partielle. J. E. Goldschmidt, à Francfort s/M. — (Br. allemand 114426, du 15 juillet 1899.)

Le gaz à l'eau contient souvent comme impureté des traces de ferrocarbonyle qui produisent sur les manchons à incandescence des dépôts bruns d'oxyde de fer, d'où rapide diminution du pouvoir émissif. On a reconnu que le meilleur procédé pour débarrasser le gaz à l'eau de ces composés métalliques volatils consiste à le traiter par un oxydant solide comme le permanganate ou bichromate, ou un sel de peroxyde de fer. On dispose l'épurateur contenant ces substances immédiatement avant ou après le compteur général. Pour augmenter la surface d'oxydation, on fait usage avantageusement de matériaux poreux, Kieselguhr, débris de poteries, pierre ponce ou analogues imbibés avec une solution de l'oxydant et séchés.

Procédé de fabrication de corps incandescents électriques. H. Zehrlaut, à Mayence. — (Br. allemand 114312, du 13 juin 1899.)

Les filaments de charbon sont recouverts, par immersion dans un lait de chaux ou de magnésie récemment précipitée, d'un enduit de terre alcaline. On sèche en rougissant le fil sous l'action d'un courant, puis on recouvre ce premier dépôt d'une couche d'oxydes rares suivant les procédés connus.

Substance réfractaire pour manchons à incandescence. Gustave Daubenspeck, à Londres. — (Br. américain 657235. — 13 avril 1900. — 4 septembre 1900.)

Le tissu, déjà recouvert d'un sel de calcium, est plongé dans une solution acide formée d'environ 74 parties de nitrate d'aluminium, 23 parties de nitrate de magnésium et 3 parties d'acide chlorhydrique, on sèche et brûle, le manchon ainsi obtenu est uniquement formé d'oxydes de calcium, d'aluminium et de magnésium.

Procédé de fabrication de corps incandescents inaltérables à base de chaux. H. Helmecke, à Hambourg. — (Br. allemand 114745, du 19 août 1898.)

Au liquide d'imprégation contenant les sels usuels des terres rares, on ajoute soit des sels de calcium, soit un lait de chaux. Le squelette calcaire qui reste après calcination permet d'exposer les manchons à des températures supérieures à celles des becs de Bunsen ordinaires, telles que les produit de la combustion de l'acétylène, du gaz à l'eau et autres gaz analogues.

Procédé pour préparer le gaz à l'eau au moyen de charbons bitumineux. E. Fleischer, à Dresde. — (Br. allemand 115665, du 25 février 1899.)

On emploie un générateur formé de cornues jumelées par paires, comme dans le procédé Delwick. Le gaz produit dans la cornue fraîchement chargée, traverse de haut en bas la colonne de charbon incandescent qui vient de recevoir l'injection d'air. Les goudrons formés se décomposent en carbures légers et charbon. Les alternances de soufflerie d'air et d'injection de vapeur sont respectivement de 3-4 minutes et 12-17 minutes.

Composition pour épurer le gaz acétylène. R. Goodwin, à Dublin. — (Br. anglais 14379, du 12 juillet 1899.)

La composition épurante est formée par de la terre d'infusoires (Kieselguhr) à laquelle on a fait absorber un sel de cuivre, notamment une solution de sulfate de ce métal. Il parait singulier d'employer un sel qui peut donner naissance à un acétylure explosif.

Procédé pour épurer les gaz hydrocarbonés, en particulier l'acétylène. J. H. Exley, à Huddersfield (Yorkshire). — (Br. anglais 15239, du 25 juillet 1899.)

On empâte de l'argile ou de la glaise avec de l'eau et y incorpore une substance organique divisée : farine, fécule, sciure de bois, tourbe pulvérisée, son ou autre analogue. On forme en briquettes, sèche et calcine dans un four. La masse poreuse obtenue épure à sec les gaz qui circulent dans des colonnes ou des appareils du genre des scrubbers.

Procédé pour protéger le carbure de calcium de l'action de l'humidité et régulariser sa décomposition au contact de l'eau. C. H. Wornsop, à Halifax (Yorkshire). — (Br. anglais 16763, du 18 août 1899.)

On plonge le carbure de calcium dans un bain fondu contenant parties égales de paraffine, de beurre de cacao (!) et de sucre.

Procédé de préparation de corps pour lumière à incandescence. Rudolf Langhans, à Berlin. — (Br. américain 660114. — 13 février. — 16 août 1900.)

A une solution aqueuse de silicate de soude, on ajoute de l'acide nitrique, puis des nitrates de thorium, cérium, zirconium, cobalt, beryllium ainsi que de l'acide borique, en quantités telles qu'il y ait au moins 8 molécules de thorium, 1 de silicium, 1 de zirconium, 1 de protoxyde de cobalt, de 1 à 2 de beryllium, autant de bore et assez de cérium pour que, après combustion de la fibre, il reste au moins en oxyde de cérium 1 % de la quantité restreinte d'oxyde de thorium.

Procédé pour transformer l'acide carbonique en oxyde de carbone. Denis Lance et Arthur Guinard, à Paris. — (Br. allemand 115505, du 5 janvier 1900.)

L'acide carbonique liquide ou fortement comprimé, employé dans ce procédé, est, au préalable, chauffé, à une pression modérée, par l'eau condensée venant de la machine. Le gaz est ensuite porté à une température élevée au moyen d'oxyde de carbone, fabriqué antérieurement et réduit par du charbon ardent ou par des substances inertes chargées d'hydrocarbures solides ou liquides.

Procédé de fabrication d'un gaz riche en hydrogène et méthane pour le chauffage et la production de force motrice. Richard Escales, à Munich. — (Br. allemand 116247, du 29 juillet 1899.)

Le mélange de ces deux gaz s'obtient en faisant agir de l'eau sur un mélange de poudre d'aluminium et de carbure d'aluminium.

L'aluminium métallique décompose l'eau avec formation d'hydrogène, et le carbure d'aluminium la décompose avec formation de méthane.

Masse inflammable pour allumettes de sûreté. Hermann Priester, à Lauenburg. — (Br. allemand 116955, du 2 septembre 1899.)

Cette masse renferme principalement du sulfure de zinc obtenu par la fusion de l'oxyde de zinc avec du soufre. Pour préparer la masse, on fait dissoudre 10 parties de colle (dextrine, gomme, gélatine) dans cinq fois leur poids d'eau et l'on mélange la solution avec 60 parties environ de chlorate de potasse, 8 à 10 parties de sulfure de zinc, 5 à 6 parties de résine d'acaroïde, 0,1 à 0,2 partie de bichromate de potasse et 15 à 17 parties de caolin, poudre de quartz, etc. Le tout est bien moulu.

Production de lumière au moyen de chaux portée à l'incandescence par l'acétylène. Allgemeine carbid-und acetylen-gesellschaft, à Berlin. — (Br. allemand 115633, du 6 avril 1900.)

Pour porter à l'incandescence des tiges, lames, etc., préparées avec de la chaux ou de la zircone, la nouvelle invention préconise l'emploi d'une flamme alimentée par un mélange d'acétylène et d'air.

Procédé pour brûler l'alcool sans danger. Arnold Kern, à Hambourg. — (Br. allemand 117757, du 19 juillet 1899.)

On fait absorber l'alcool par de la terre d'infusoire, additionnée ou non de charbon de bois ou de sciure de bois.

Procédé pour la fabrication de manchons pour l'éclairage à l'incandescence. William Philippsthal, à Berlin. — (Br. allemand 117047, du 3 septembre 1899.)

Pour obtenir des squelettes minéraux, présentant une surface parfaitement unie, les tissus imprégnés des sels usuels sont imbibés de composés organiques exempts de cendre et dissous dans des solvants appropriés. Les composés organiques qui donnent les meilleurs résultats sont les suivants : pyrocatéchine, hydroquinone, crésol, composés organiques iodés, etc.

Procédé de fabrication de manchons à incandescence avec squelette métallique. Rudolf Langhaus — (Br. allemand 115068, du 9 juin 1899.)

Le procédé consiste à employer le squelette minéral comme anode dans l'électrolyse de dissolutions d'hydrates de carbone dans l'oxyde de cuivre ammoniacal ou dans l'oxyde de nickel ammoniacal.

Procédé de préparation de manchons à incandescence au moyen d'oxydes supérieurs de thorium. Paul Drossbach, à Kleinschirna, près Fribourg. — (Br. allemand 117755, du 5 mars 1899.)

Ces solutions, contenant des oxydes supérieurs, s'obtiennent en traitant par l'oxygène à l'état naissant des solutions pas trop étendues de sels de thorium, ou faisant dissoudre dans celles-ci du peroxyde de thorium résultant de l'action du peroxyde d'hydrogène sur les solutions de sels de thorium.

Procédé pour produire du gaz d'éclairage au moyen de colophane. Wenzl Knapp et Richard Steilberg, à Hambourg. — (Br. allemand 116555, du 14 mai 1899.)

Le colophane liquéfié traverse des cornues remplies de rognures de fer et portées à une haute température.

Procédé pour purifier l'acétylène. Ignace Pfeiffer, à Budapest. — (Br. allemand 117309, du 13 avril 1899.)

Au chlorure de chaux employé pour la purification de l'acétylène, on ajoute des sels de plomb neutres ou alcalins, qui retiennent le soufre des composés sulfurés contenus dans le gaz.

Procédé pour préparer un carbure mélangé de chlorure de calcium. Olaf Borch et Lauritz Peterssen Hohd, à Copenhague. — (Br. allemand 118326, du 16 novembre 1899.)

Dans des moulins qui ferment hermétiquement, on fait moudre du carbure de calcium avec son poids de chlorure de calcium, de chlorure de zinc, de chlorure de magnésium ou autre substance hygroscopique. Ce mélange est encore pourvu d'un enduit protecteur. Il fournit, sous l'action de l'eau, un dépôt de chaux mou.

Appareil de carburation. Georges de Roussy de Sales, à Paris. — (Br. allemand 117423, du 24 février 1900.)

L'air ou le gaz à carburer traverse un coussin poreux et élastique, imprégné d'hydrocarbures et dont la densité peut être réglée à volonté au moyen d'un compresseur.

Appareil de carburation. « Brilliant » Luftgas-merke Frisch et Cie, à Eger, Bohême. — (Br. allemand 117424, du 5 juillet 1899.)

L'appareil se compose de deux chambres superposées. Le gaz carburé dans la chambre inférieure, traverse, avant de quitter l'appareil, la chambre supérieure qui sert de réservoir au liquide carburateur.

Elévation du point d'inflammation et de la densité des huiles d'éclairage. J. W. Gatehouse, Bath, Angleterre. — (Br. anglais 17371, du 28 août 1899.)

Les huiles sont traitées par un courant finement divisé d'air ozonisé ou d'oxygène ozonisé. L'air ou l'oxygène sont filtrés sur de l'ouate, sur de l'amiante, etc., débarrassés de l'acide carbonique avant d'être ozonisés.

Préparation de l'acétylène. C. Kellner, à Colling, près Salzbourg. — (Br. anglais 21035, du 20 octobre 1899.)

Le carbure de calcium est décomposé par une solution de chlorure de calcium ou de chlorure de chaux.

Obtention de l'acétylène et des produits accessoires. G. J. Atking, à Tottenham. — (Br. anglais 22425, du 9 novembre 1899.)

Le carbure de calcium est additionné d'une ou de plusieurs substances solides, relativement sèches et contenant de l'eau chimiquement combinée ou à l'état d'eau de cristallisation. Ces substances sont les suivantes : carbonate de soude, sulfate de soude ou de potasse, pulpe de pommes de terre, de betterave, résidus de poissons, résidus de fruits, etc., etc.

POUDRES ET MATIÈRES EXPLOSIVES

Procédé de fabrication d'une poudre à tirer à base de nitrocellulose. J. Okell, à Londres. (Br. allemand 114499, du 12 octobre 1898.)

On sait que la nitrocellulose insoluble, mélange de dérivés penta et hexanitrés, possède le pouvoir explosif le plus marqué des composés de cette série. Toutefois l'insolubilité même de ces dérivés dans le mélange d'éther et d'alcool, leur faible solubilité dans l'acétone, rendent difficile la mise en grains de ces poudres.

L'auteur nitre la cellulose du bois jusqu'à production de dérivés solubles qu'il met en grains, puis il surnitre ceux-ci avec le mélange nitro-sulfurique, transformant les tri et tétranitrodérivés en penta et hexadérivés insolubles et plus actifs.

Procédé de préparation de poudre pour armes à feu. J. Okell, à Londres. — (Br. allemand 114500, du 12 octobre 1898.)

Pour ralentir la combustion des pyroxylines et obtenir ainsi des effets balistiques plus puissants, on enduit la poudre granulée à grosseur convenable pour l'arme à laquelle on la destine, avec une couche de collodion. On comprime la poudre suivant les méthodes habituelles et finalement la passe au tambour à polir avec des copeaux de paraffine. Pour granuler la nitrocellulose ou nitrolignose, on emploie un mélange.

Éther sulfurique	78 parties
Alcool	12 »
Acétonne	10 »

Ces proportions suffisent pour empâter environ 100 parties de pyroxyline.

La paraffine, dont il faut de 1 à 1 partie et demie pour 100 parties de poudre collodionée et comprimée peut être remplacée par un autre carbure solide ou par de la stéarine.

Perfectionnement à la fabrication des explosifs à base de nitroglycérine. T. H. Kelly, G. W. Bell et R. N. Kirk, à Sydney. — (Br. anglais 8679, du 25 avril 1899.)

La nitroglycérine est mélangée avec une certaine proportion d'extrait alcoolique de feuilles d'eucalyptus. Comme absorbant, on emploie un mélange de liège pulvérisé, de nitrate de potassium et de cendres des feuilles ou jeunes rameaux d'eucalyptus. Enfin (un comble !), la nitroglycérine elle-même est produite en nitrant la glycérine avec des acides nitrique et sulfurique dans lesquels on a fait préalablement infuser des feuilles fraîches d'eucalyptus.

Cette mixture aurait peut-être d'excellents effets contre l'influenza.

Perfectionnement à la fabrication des explosifs nitrés. T. A. Kelly, G. W. Bell et R. N. Kirk, à Sydney. — (Br. anglais 8680, du 25 avril 1899.)

Les nouvelles pyroxylines sont obtenues en nitrant la cellulose des feuilles, rameaux, brindilles ou tronc des arbres australiens, en particulier des variétés d'eucalyptus et de l'espèce mélaleuca.

Perfectionnement à la fabrication des explosifs à base de picrates. C. H. Curtis, à Londres et G. G. André, à Glenlean (Argylshire). — (Br. anglais 9062, du 1er mai 1899.)

Les nouveaux explosifs comportent comme constituants principaux du picrate d'ammonium associé à du nitrate de baryum ou de potassium. On peut éventuellement y ajouter des pyroxyles, coton-poudre, celluloses nitriques et autres analogues.

Procédé pour ramener la nitrocellulose à l'état amorphe. Alfred Luck, Brenteote, Kent et Charles Frederick Gross, à Londres. — (Br. allemand 117349, du 8 juillet 1898.)

La nitrocellulose préparée par les procédés usuels conserve une structure fibreuse, qui constitue un grand inconvénient pour le traitement ultérieur de la nitrocellulose. On pare à cet inconvénient en traitant celle-ci par des dissolvants-acétone, nitrobenzène, etc., additionnés de substances qui ne dissolvent pas la nitrocellulose. Les mélanges de dissolvants doivent être choisis de façon à ce que la dissolution de la nitrocellulose soit aussi limitée que possible.

Production d'explosifs. C. E. Hictel, à Hambourg. — (Br. anglais 22712, du 14 novembre 1899.)

Ces explosifs s'obtiennent en faisant chauffer des mélanges de nitrate d'ammoniaque (86 parties), de trinitrotoluène (8 parties), de farine (6 parties) et d'eau (7 parties).

ESSENCES VOLATILES. — PARFUMS

Procédé de séparation d'alcool phénylpropylique pur de ses mélanges avec l'alcool cinnamique. Schimmel et Cie, à Leipzig. — (Br. allemand 116091, du 26 octobre 1899.)

Un certain nombre de résines ou baumes naturels contiennent, à côté de l'alcool cinnamique, des proportions variables d'alcool phénylpropylique $C^6H^5.CH^2.CH^2.CH^2.OH$ qu'il est impossible d'isoler par distillation factionnée sous pression réduite ou non. Lorsqu'on fait bouillir le mélange des deux alcools avec environ son poids d'acide formique concentré ou avec une quantité correspondante d'acide plus étendu, avec ou sans adjonction d'agents déshydratants comme l'acide sulfurique, chlorhydrique, oxalique, le chlorure de zinc ou analogues, l'alcool phénylpropylique se métamorphose en son éther formique, tandis que l'aclcool cinnamique est transformé en totalité en une résine polymérisée, non entraînable à la vapeur d'eau.

On précipite le produit de la réaction par l'eau et soit avant, soit après saponification, distille l'éther ou l'alcool phénylpropylique. Celui-ci bout à 235° et possède un poids spécifique de 1,007 à 15° C. Il est utilisable dans la parfumerie.

Procédé de préparation de parfums artificiels. Actien Gesellschaft fur Anilin fabrikation, Berlin. — (Br. anglais 14236.)

On obtient des compositions dont l'odeur rappelle celle de certaines essences naturelles, en mélangeant l'éther méthylanthranilique avec des hydrocarbures ou alcools terpéniques naturels ou artificiels. Ainsi l'addition d'une proportion convenable de cet éther avec l'acétate de linalyle fournit un mélange analogue à l'essence de bergamotte ; avec l'acétate de benzyle et l'alcool benzylique, on reproduit l'essence de jasmin, avec le citral, l'essence de néroli, etc.

Essence artificielle de jasmin. HEINE et C°, à Leipzig. — (Br. américain 658846. — 5 février. — 2 octobre 1900.)

Cette essence est constituée par un mélange d'acétates de benzyle et de linalyle, de linalol, d'éther méthylique, d'acide anthranilique, d'une acétone liquide appelée jasmin ayant la formule $C^{11}H^{16}O$, elle est soluble dans l'eau, dérive de l'huile naturelle de jasmone, elle bout à 257-258° C. sous une pression de 755 millimètres et a pour densité à 15° 0,945.

Au mélange ci-dessus, on peut ajouter de l'indol.

Chlorométhylsalicylate de thymol. FARBENFABRIKEN, à Elberfeld. — (Br. américain 662116. — 5 août 1899. — 20 novembre 1900.)

Ce nouveau composé se présente sous la forme d'une poudre blanche, cristalline,fusible à 250° C. facilement soluble dans l'alcool. Sa solution alcoolique est colorée en bleu par addition de perchlorure de fer. Il se dissout facilement dans l'éther et l'éther acétique, il est insoluble dans l'eau mais se dissout dans les alcalis étendus en formant des sels alcalins, solubles dans l'eau. Il peut être employé comme antiseptique.

Procédé de préparation d'un dérivé de l'ionone. JOHANN C. W. TIEMANN, à Berlin. — (Br. américain 658411. — 20 avril 1898. — 25 septembre 1900.)

On obtient de la β-ionome, également appelée isoionone, en produisant d'abord un éthylcitralidène acétoacétate aliphatique par chauffage d'un mélange de citral, d'acétylacétate d'éthyle, d'acide acétique glacial, d'acétate de soude anhydre et d'acide acétique anhydre et soumettant le produit de la réaction à la distillation fractionnée. On forme ensuite l'éther éthylique de l'acide ionone carbonique en versant peu à peu dans de l'acide sulfurique concentré, maintenu à une température de 2 à 7° C., une certaine quantité du corps précédemment obtenu, puis versant le tout sur la glace. Troisièmement, on saponifie l'éther éthylique en le chauffant avec une solution alcoolique de potasse, précipite l'acide ionome carbonique au moyen d'un acide minéral et extrait par l'éther Enfin on chauffe l'acide ionone carbonique, au-dessus de son point de fusion, dans une atmosphère d'acide carbonique, on dissout le produit dans l'alcool et ajoute une solution aqueuse de chlorhydrate de semi-carbazide et d'acétate de sodium, puis sépare l'ionone de la semi-carbazone β-ionone qui s'était formée.

L'éther éthylique de l'acide ionone carbonique, est un liquide jaune, huileux et odorant, il bout à 215° sous une pression de 100 millimètres et à 160° sous une pression de 11 millimètres ; sa densité à 19° est 1,0387, il cristallise à basse température. Cristallisé de la ligroïne, il fond alors à 49°, il a pour formule $C^{16}H^{24}O^3$.

L'acide ionone carbonique est en cristaux jaunâtres fusibles à 200° C. Difficilement soluble dans l'éther, l'alcool et la benzène, soluble dans l'alcool bouillant, sa formule est $C^{14}H^{20}O^3$.

Dérivés de la vanilline. VEREINIGTE CHININFABRIKEN, à Francfort-sur-le-Mein. — (Br. américain 658446. — 29 décembre 1897. — 25 septembre 1900.)

Ces produits de condensation dérivés de la vanilline ont des points de fusions situés entre 69° C. et 115°, ils cristallisent sans eau d'hydration ou de cristallisation, forment des sels jaunes lorsqu'on les traite par un acide, sont à peu près insolubles dans l'eau et ont des propriétés antipyrétiques et désinfectantes.

Extraction de l'alcool phénylpropylique à l'état pur de ses mélanges avec l'alcool cinnamique. SCHIMMEL et Cie, à Leipzig. — (Br. allemand 116091, du 26 octobre 1899.)

Certains baumes et résines naturelles — baume du Pérou, storax, baume de Tolu, résine de xanthorrhoe — renferment de l'alcool phénylpropylique $C^6H^5CH^2CH^2CH^2OH$ à côté d'alcool cinnamique. Il est impossible d'arriver à isoler à l'état pur l'alcool phénylpropylique par la distillation fractionnée de ses mélanges avec l'alcool cinnamique. On y arrive, par contre, très facilement, et avec des rendements quantitatifs, en chauffant pendant plusieurs heures le mélange avec son poids d'acide formique concentré, ou avec une quantité correspondante d'acide étendu, avec ou sans addition d'agents déshydratants, tels que l'acide oxalique, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, le chlorure de zinc, etc. L'alcool phénylpropylique se convertit en éther formique, tandis que l'alcool cinnamique se transforme entièrement en une résine non volatile dans un courant de vapeur.

L'éther phénylpropylformique, éventuellement rectifié, est saponifié et l'alcool phénylpropylique mis en liberté est purifié par distillation.

Cet alcool est employé en parfumerie.

Procédé de préparation de l'ionone au moyen de cyclocitral et d'acétone. HAARMANN et REIMER, à Holrneinden. — (Br. allemand 116637, du 11 septembre 1898.)

Le cyclocitral, préparé d'après le procédé décrit dans le brevet 108331, se condense, sous l'action des alcalis, avec l'acétone, pour former de l'ionone. Cette condensation est effectuée par les agents alcalins les plus divers. L'ionone, préparée par l'intermédiaire de l'éthylate sodique et purifiée, a une densité de 0,9435 à 21° et contient une grande quantité de β-ionone.

Procédé pour préparer le santalol. HEINE et Cie, à Leipsick. — (Br. allemand 116815, du 2 mars 1898. Addition au brevet 110485, du 4 janvier 1898.)

Comme il a été spécifié dans le brevet principal, la distillation fractionnée dans un courant de vapeur des produits de saponification du bois de santal est très loin d'être aussi efficace que la distillation dans le vide, principalement à cause du peu de volatilité du santalol dans le courant de vapeur. Les inventeurs ont trouvé qu'il était possible d'utiliser la méthode de distillation fractionnée dans la vapeur, à condition de surchauffer celle-ci. Le santalol distille alors sans décomposition et possède les propriétés indiquées dans le brevet principal.

MÉTALLURGIE. — MÉTAUX

Traitement des minerais sulfurés. James SWINBURNE, à Londres. — (Br. allemand 116863, du 18 juin 1898.)

Les minerais concassés sont portés à une température appropriée (de préférence au rouge incipient), à l'abri de l'air, et traités par un courant de chlore qui traverse la masse de minerai. Si l'on s'arrange de façon à éviter la fusion de la masse, la réaction est très nette et correspond, dans le cas de minerai de zinc, par exemple, à l'équation suivante :

$$ZnS + Cl^2 = ZnCl^2 + S.$$

On empêche la fusion de la masse en agitant constamment ou opérant la décomposition dans un appareil tournant. Une modification avantageuse de ce procédé consiste à chauffer le mélange avec des chlorures fusibles.

Procédé pour souder l'aluminium et les alliages d'aluminium. Ferd. KRIEGER, à Berlin. — (Br. allemand 117687, du 11 mars 1900.)

Ce procédé consiste à employer, comme fondant, des nitrates ou des nitrites alcalins, dans certains cas, conjointement avec de l'acide nitrique.

Traitement des minerais. J. H. LEE, à Peckham, Surrey. — (Br. anglais 18128, du 7 septembre 1899.)

Les minerais moulus sont malaxés avec de l'eau et des matériaux carbonés, par exemple, avec de l'amidon ou de la farine. La masse obtenue est transformée en plots ou briques qui sont carbonisés au four et finalement calcinés en tas. Le résidu est fondu, comme à l'ordinaire, ou amalgamé, lorsqu'il s'agit d'un minerai aurifère.

Extraction de l'or des minerais. GOLDEN LINK CONSOLIDATED GOLD MINES et H. J. PHILLIPS, à Londres. — (Br. anglais 19171, du 23 septembre 1899.)

Les minerais complexes contenant du tellure, de l'arsenic, de l'antimoine, etc., sont traités par un polysulfure alcalin ou alcalino-terreux en solution étendue. Le tellure, etc., entrent en solution, et l'or reste à l'état libre et peut être extrait, soit au moyen de cyanure de potassium, soit par amalgamage.

Traitement des minerais d'or et d'argent. E. PETERSSON, à Bruxelles. — (Br. anglais 19466, du 27 septembre 1899.)

Les minerais argentifères, aurifères, etc., contenant de l'arsenic, de l'antimoine et du tellure, sont mélangés avec des matériaux contenant du carbone et calcinés dans des cornues. Aux températures peu élevées, l'arsenic passe et se condense (Br. anglais 21138 [1898]). L'antimoine est éliminé aux températures plus élevées à l'état de vapeur d'acide antimonieux, accompagnées du tellure résultant de la décomposition des tellurures d'argent et d'or. Les traces de ces éléments qui restent dans le résidu peuvent être éliminées par lavage avec des acides. Si le minerai renferme du soufre, on le grille dans un four à pyrites ou dans un autre four approprié. A la suite de ces opérations, l'argent et l'or peuvent être extraits au moyen de cyanure de potassium ou par amalgamage. Il convient de former le minerai en briquettes avec du goudron ou de la mélasse et de la sciure de bois comme principal produit carboné. Si l'on veut obtenir l'arsenic et l'antimoine à l'état d'oxydes, on laisse entrer l'air dans les vases où se condensent les vapeurs de ces éléments.

Fabrication d'alliages. SOCIÉTÉ ANONYME, COMMENTRY-FOURCHAMBAULT, Paris. — (Br. anglais 20661, du 14 octobre 1899.)

Ces nouveaux alliages de ferro-nickel ont à peu près le même coefficient de dilatation que le verre. Ils renferment, soit de 28 à 30, soit de 42 à 46 % de nickel. Ces alliages peuvent être employés pour lampes à incandescence, miroirs, lentilles, etc.

Traitement des minerais en vue de l'extraction du plomb pur, etc. A. GERMOT, à Asnières près Paris. — (Br. anglais 23014, du 18 novembre 1899.)

On introduit du minerai de plomb dans un creuset muni d'un tuyau qui conduit à une chambre fonctionnant comme récipient. On fait passer dans le creuset un courant d'air pour transformer le sulfure de plomb en plomb métallique. Le soufre se dégage à l'état d'anhydride sulfureux.

Il passe une petite quantité de sulfure d'argent, tandis que la majeure partie de l'argent se retrouve avec le plomb dans le creuset. Le sulfure de plomb condensé peut être traité séparément ou renvoyé dans le creuset.

Procédé de désoxydation des métaux. F. KRUPP, à Essen. — (Br. américain 660846. — 10 juin 1896. — 30 octobre 1901.)

On désoxyde le fer et l'acier ou leurs alliages en ajoutant au nickel fondu un alliage composé d'aluminium 5 %, de magnésie 10 %, de silicium 10 % et de fer 75 %. Cet alliage est ajouté dans la proportion d'environ 0,5 à 0,8 %.

Procédé de séparation du nickel des métaux dont les hydroxydes sont solubles dans l'ammoniaque et obtention d'un nouveau sel de nickel. HANS A. FRASH, à Hamilton-Canada. — (Br. américain 669899. — 7 novembre 1900. — 12 mars 1901.)

Ce procédé consiste à faire passer un excès d'ammoniac dans une solution saline renfermant par exemple avec du nickel, du cuivre et du cobalt, puis à ajouter à la solution ammoniacale un corps susceptible de précipiter un sel de la formule $Ni(AzH^3)^2Cl^2 + 4AzH^3$. Ce sel se présente sous la forme d'une masse cristalline violette très hygroscopique, très soluble dans l'eau et présentant une forte odeur ammoniacale. Lorsque la précipitation du sel est complète, on filtre et lave avec une solution ammoniacale saturée de sel marin.

Procédé de traitement des minerais arsenifères sulfurés. The intractable Ore Treatment C°, à Londres. — (Br. américain 670140. — 30 décembre 1898. — 19 mars 1901.)

Les minerais pulvérisés sont mélangés à du charbon pulvérisé, puis chauffés en vase clos jusqu'à ce que tout l'arsenic soit chassé à l'état de sulfure. Le résidu est ensuite calciné, lavé avec des acides pour dissoudre l'antimoine et le tellure qui pourraient s'y trouver et traité en vue de l'extraction des autres métaux.

ELECTROCHIMIE. — GALVANOPLASTIE

Procédé d'épuration des eaux salées. Glenk, Kormann et Cie, à Schweizerhalle, près Bâle. — (Br. allemand 115677, du 10 mai 1899.)

Le procédé consiste à décomposer, par le courant électrique, en chlore et soude caustique, une portion de chlorure de sodium correspondant aux sels de chaux en présence, à filtrer et à traiter le liquide par un courant d'anhydride carbonique, avant ou après le filtrage.

Procédé d'épuration des eaux salées. Glenk, Kormann et Cie, à Schweizerhalle, près Bâle. Addition au brevet allemand 115677, du 10 mai 1899.)

Le procédé décrit dans le brevet précédent a été modifié de façon à ce que la quantité de chlorure de sodium, décomposée électrolytiquement, fût suffisante pour précipiter non seulement la chaux, mais encore la magnésie.

Préparation de sels chromeux par la réduction électrolytique des sels chromiques. E. F. Böhringer et fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand 115463, du 5 mai 1899.)

Des solutions acides et concentrées de sels chromiques sont soumises à l'action du courant électrique dans l'espace cathodique d'une cellule à électrolyse. Les sels chromeux correspondants se déposent à l'état solide.

Procédé et appareil pour l'électrolyse des solutions de chlorures alcalins. Société anonyme suisse de l'industrie électrochimique « Volta », à Genève. — (Br. allemand 116411, du 21 mars 1899.)

Pour détruire les composés oxygénés du chlore, qui se forment dans les chambres anodiques, on y introduit, d'une manière continue, la quantité exactement nécessaire d'acide chlorhydrique. Celui-ci est produit en dehors de l'appareil électrolytique en combinant du chlore et de l'hydrogène. L'appareil employé à cet effet et pouvant desservir plusieurs appareils à électrolyse, consiste en une cloche ou gazomètre pour recueillir une partie de l'hydrogène formé et en un brûleur produisant de l'acide chlorhydrique par la combustion de l'hydrogène dans un courant de chlore (construit d'après le principe du chalumeau oxhydrique). Le gaz chlorhydrique formé est conduit dans l'appareil à l'électrolyse.

Procédé pour la production électrolytique de nickel ductile ou de métaux de la même famille, ainsi que pour la production d'alliages de ces métaux. Moritz Kugel, à Berlin. — (Br. allemand 117054, du 15 novembre 1899.)

Une solution d'un sel de nickel est additionnée d'un acide minéral, dont la composition chimique n'est pas altérée par le courant. Cette addition d'acide se pratique déjà depuis longtemps, mais, généralement, elle rend le bain de nickel inutilisable, vu qu'elle détermine l'exfoliation immédiate du métal. La nouvelle invention consiste à chauffer l'électrolyte, avant d'ajouter l'acide, et à le maintenir à une température au-dessus de 30°. Ce tour de main a pour résultat de fournir un précipité métallique compact, ductile et flexible, de structure homogène.

On peut varier à volonté l'épaisseur du dépôt métallique.

Procédé pour la préparation électrolytique des benzidines. Walter Löb, à Bonne. — (Br. allemand 116467, du 31 mai 1900.)

Le procédé consiste à transformer, par électrolyse, des corps nitrés en solution aqueuse ou alcaline en dérivés azoty et à réduire ceux-ci en solution acide, également par voie électrolytique, en dérivés hydrazoïques, lesquels se transforment immédiatement en benzidines.

Exemple : 10 parties de nitrobenzène sont mises en suspension dans 40 à 60 parties d'une solution de 2 à 4 °/₀ de soude caustique ou dans une solution équivalente d'un sel alcalin et traitées par un courant d'environ 10 ampères par 100 centimètres cubes, à la température de 80 à 100°, jusqu'à réduction en dérivé oxazoïque. Le mélange est constamment maintenu en mouvement par un agitateur qui peut, en même temps, fonctionner comme cathode (on peut employer du platine, du nickel ou du mercure). La première phase de la réduction terminée, on ajoute au produit 20 parties d'acide sulfurique dans 50 parties d'eau, et on réduit à la température ordinaire, jusqu'à complète transformation de l'azoxybenzène en sulfate de benzidine.

Procédé pour la préparation électrolytique des benzidines. Chemische fabriken vorm. Weiller-Ter Meer, à Uerdingen. — (Br. allemand 116871, du 20 mars 1899.)

Les dérivés azoïques, obtenus par la réduction de corps nitrés, sont réduits électrolytiquement en solution fortement acide, en dérivés hydrazoïques qui se convertissent, par transformation intra-moléculaire, en benzidines.

Exemple : 10 parties de nitrobenzène dans 90 parties d'alcool à 70 °/₀, contenant 2 parties de soude caustique sont réduites, à la température de 60 à 80°, jusqu'à transformation en azobenzène. On ajoute ensuite 28 parties d'acide sulfurique et l'on continue de réduire à la température de 80°. Le sulfate de benzidine formé est séparé par le filtre.

Procédé de réduction de corps nitrés. C. F. Böhringer et fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand 116942, du 24 mai 1899.)

Les dérivés nitrés, aromatiques ou gras, peuvent être réduits à l'état d'amines avec la plus grande facilité et avec des rendements presque théoriques. A cet effet, il suffit de les mettre en suspension ou dissoudre dans de l'acide chlorhydrique aqueux ou alcoolo-aqueux, contenu dans l'espace cathodique d'une cellule électrolytique et de les soumettre à l'action du courant électrique en présence d'étain.

Production électrolytique du zinc. Georg Eschellmann, à Saint-Pétersbourg. — (Br. allemand 117067, du 5 janvier 1898.)

Dans les procédés actuellement en usage, la densité de courant à la cathode est très inégale, celle-ci reçoit, à ses parties périphériques, un courant plus dense qu'à sa partie centrale. Comme conséquence, le travail de précipitation est plus fort aux bords de la cathode qu'au centre. La cause de ce phénomène réside dans le fait que l'on donne généralement aux deux électrodes les mêmes dimensions, ce qui a pour résultat de rendre la résistance de l'électrolyte aux bords de la cathode plus faible qu'au centre. L'inventeur remédia à cet inconvénient en donnant à la cathode des dimensions plus grandes qu'à l'anode et la plaçant de façon à ce qu'elle déborde uniformément celle-ci. Par suite de l'augmentation de la distance entre les bords de la cathode et ceux de l'anode, la résistance de l'électrolyte augmente et rend la distribution du courant sur la cathode uniforme.

Procédé pour rendre actif l'oxygène obtenu par électrolyse. C. F. Böhringer et fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand 117129, du 20 avril 1899.)

Dans l'espace anodique, on introduit, à côté de la substance à oxyder, un sel de manganèse en présence d'un acide oxygéné. Le sel de manganèse se combine à l'oxygène mis en liberté pour former un produit intermédiaire qui dégage de l'oxygène à l'état actif.

Procédé pour régénérer par voie électrolytique l'acide chromique des solutions de sels de chrome. Friedrich Darmstädter, à Darmstadt. — (Br. allemand 117949, du 3 novembre 1899.)

Le procédé d'oxydation des sels de chrome en solution acide, en bain électrolytique avec diaphragmes, consiste à régler la densité du courant de façon à ce que les proportions de sel chromique ou d'acide libre, ou de ces deux produits restent sensiblement constantes dans l'espace cathodique au cours de l'électrolyse.

On y parvient soit en réglant l'arrivée de la solution fraîche et l'écoulement de la solution oxydée de manière à ce que l'espace anodique renferme toujours une solution en majeure partie oxydée, soit en faisant passer la solution à oxyder par une série de bains dans lesquels on modifie dans les proportions voulues la densité du courant.

Procédé pour la précipitation électrolytique des métaux. Emile Louis Dessole, à Epinay-sur-Seine. — (Br. allemand 117233, du 17 mai 1899.)

Les objets contenus dans le bain sont aspergés au moyen de jets de liquide chaud au-dessous du niveau du bain. Ce traitement a pour but d'empêcher des bulles de gaz d'adhérer aux objets. Ce procédé permet d'employer des courants plus intenses que les procédés usuels, ce qui a pour résultat d'accélérer le dépôt de métal.

Appareil pour l'obtention d'alcalis caustiques par électrolyse de sels fondus. Charles Ernest Ackermann, à Niagara-Falls, Etats-Unis. — (Br allemand 117358, du 22 août 1899.)

Les alcalis s'obtiennent par l'action de la vapeur d'eau sur les alliages de métaux alcalins et de métaux lourds (plomb). Ces alliages résultent de l'électrolyse de sels appropriés à l'état de « fusion ignée ». Pour la description de l'appareil, voir le brevet original.

Appareil pour l'obtention d'alcalis caustiques par électrolyse de sels fondus. Charles Ernest Ackermann, à Niagara-Falls, Etats-Unis. — (Br. allemand 118049, du 22 août 1899. Addition au brevet précédent.)

Modification apportée à l'appareil décrit précédemment.

Electrolytes. A. Marino, à Bruxelles. — (Br. anglais 18350, du 11 septembre 1899.)

On peut obtenir des électrolytes faiblement acides ou alcalins et de composition constante en employant le carbonate du métal — zinc, aluminium, plomb — qu'il s'agit de précipiter. Le carbonate métallique se forme en traitant le chlorure, le sulfate, le nitrate ou l'acétate en solution par la moitié de son poids de carbonates de potasse, de soude ou d'ammoniaque. Le carbonate précipité est filtré et lavé. Pour former l'électrolyte, on dissout le carbonate dans l'eau ou la glycérine avec addition d'un acide organique, d'un cyanure, d'un ferrocyanure, d'un cyanate, d'acide carbonique ou d'acide borique et de chlorure d'ammonium ou de potassium ou d'alcali caustique.

Matériaux pour isoler les conducteurs électriques. J. Jungbluth, à Cologne. — (Br. anglais 18870, du 19 septembre 1899.)

On prépare ces matériaux en mélangeant du carbonate de chaux et de l'asphalte de Trinidad ou tout autre produit bitumineux avec une petite quantité de sélénite. Le mélange est fondu de manière à obtenir unemasse homogène.

Décapage électrochimique des surfaces métalliques. Verein. Electricitats-Actien-Gesellschaft. — (Br. belge 144825)

Les objets à décaper sont employés comme électrodes dans une solution d'un sel alcalin. Ils servent d'abord comme cathodes, ce qui amène leur dégraissage sous l'influence de l'alcali libre, et ensuite ils sont employés comme anodes et décapés par l'acide libre. Le métal qui entre en solution est précipité à l'état d'oxyde hydraté par l'alcali libre au pôle négatif. Le liquide circule constamment et passe par un filtre, qui retient l'oxyde et autres impuretés, avant de retourner à l'électrolyseur.

Procédé pour chauffer par le courant électrique des gaz pouvant servir à fondre des métaux, à réduire des oxydes métalliques, etc. A. PETERSSON, à Stockholm. — (Br. Suédois 11862, du 28 août 1899.)

Le procédé consiste à faire passer des gaz réducteurs ou indifférents, avec de la vapeur d'eau ou de l'acide carbonique, à travers du coke, du charbon de bois ou tout autre charbon plus ou moins conducteur, qui relient les deux pôles d'un four électrique. On envoie à travers celui-ci un courant électrique qui porte les gaz à la température nécessaire pour la fusion et décompose l'acide carbonique et la vapeur d'eau en oxyde de carbone et hydrogène.

Pour le travail continu, il convient d'ajouter au charbon des substances qui forment avec les métaux des composés fusibles et faciles à enlever.

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé de fabrication de fluorures et de fluo-silicates alcalins. R. REINECKER et W. SCHMEISSER, à Fluor, Harz. — (Br. allemand 116848, du 19 juin 1898.)

Ce procédé consiste à faire agir des bisulfates alcalins sur du spath fluor seul ou mélangé de silice (lorsqu'il s'agit d'obtenir des fluosilicates) et à traiter par l'acide fluorhydrique ou fluosilicique obtenus la solution de sulfate alcalin résultant de la lixiviation de la masse fondue.

Procédé de fabrication de l'ammoniaque au moyen de chlorure d'ammonium et de magnésie. Paul NAEF, à New-York — (Br. allemand 115249, du 22 mai 1898.)

Le procédé consiste à traiter, par un courant de gaz inerte et préalablement chauffé, un mélange solide de chlorure d'ammonium et de magnésie dans un vase approprié, se chargeant et se vidant d'une manière continue. L'extraction du gaz est favorisée par un vide partiel.

Procédé d'extraction de l'ammoniaque du limon de mer. DEUTSCHE AMMONIAKWERKE GESELLSCHAFT, à Cologne. — (Br. allemand 115462, du 3 décembre 1899.

Pour extraire de l'ammoniaque du limon de mer, on chauffe celui-ci à l'état sec ou humide, éventuellement dans un courant de vapeur. L'addition d'alcalis ou de terres alcalines, soit de leurs carbonates, augmente le rendement en ammoniaque.

Procédé de préparation de cyanures. Adolf FRANK, à Charlottenburg et Nicodème CARO, à Berlin. — (Br. allemand 116087, du 16 juin 1898.)

Les oxydes ou carbonates alcalins ou alcalino-terreux anhydres sont chauffés au rouge ou au rouge clair, avec des sels de cyanamide (ou des produits qui en contiennent) et du charbon. La proportion d'oxydes ou de carbonates à employer peut aller jusqu'à 1 partie pour 2 parties de sel de cyanamide.

Procédé de fabrication de cyanures au moyen de carbures. Adolf FRANK, à Charlottenburg et Nicodème CARO, à Berlin. — (Br. allemand 116088, du 24 juin 1898.)

Les produits de réaction obtenus suivant les brevets 88363, 92587, 95660 et 108971 et contenant, en dehors de cyanures, de la cyanamide et autres composés azotés, sont chauffés ou fondus, éventuellement avec addition de charbon, avec des oxydes, hydrates ou carbonates alcalins ou alcalino-terreux.

Procédé pour fabriquer des sulfates et du chlore au moyen de chlorures. Adolf CLEMM, à Mannheim. — (Br. allemand 115250, du 7 avril 1899.)

Les chlorures secs sont traités par un courant d'anhydride sulfureux et d'oxygène, ou d'air sec, ou encore par un courant d'anhydride sulfurique. Ce qui caractérise ce procédé, c'est que les chlorures sont portés à une température au moins égale à leur point de fusion. Pour empêcher la liquéfaction des chlorures, ceux-ci sont mélangés avec des matières peu fusibles — argile, terre d'infusoire, etc.

Procédé de fabrication du bicarbonate de potasse. M. GOLDSCHMIDT, à Charlottenburg. — (Br. allemand 115988, du 11 novembre 1899.)

Pour préparer le bicarbonate de potasse en partant de l'anhydride carbonique et du carbonate, on emploie celui-ci à l'état monohydraté, en chauffant légèrement, s'il y a lieu. Cette invention supprime, paraît-il, tous les inconvénients — mauvais rendements, coût élevé, marche fastidieuse de l'opération — qui caractérisent les procédés connus.

Procédé pour obtenir des solutions ammoniacales d'oxyde cuivrique à teneur élevée en cuivre. Emil BRONNERT, à Niedermorschweiler, Max FREMERY et Johann Urban OBERBRUCH, à Aix. — (Br. allemand 115989, du 11 janvier 1900.)

Une solution ammoniacale de cuivre est oxydée par l'oxygène atmosphérique ou par l'oxygène pur, de manière à ce que la température du liquide ne dépasse pas + 5°. On obtient ainsi des solutions renfermant 4 à 5 % de cuivre.

Procédé pour fabriquer des carbonates alcalins au moyen de métasilicates alcalins et de carbonate de chaux. Alexis MOLS et D. CRISPO, à Anvers. — (Br. allemand 116575, du 16 décembre 1899.)

Une solution concentrée de métasilicate alcalin est portée à l'ébullition et traitée par du carbonate de chaux. Le produit de la réduction est épuisé à l'eau chaude pour retirer le carbonate alcalin.

Préparation de l'oxyde d'étain. ELECTRICITÄTS-GESELLSCHAFT GELNHAUSEN, à Gelnhausen. — (Br. allemand 116758, du 31 août 1898.)

Pour préparer de l'oxyde d'étain, on introduit de l'étain très finement divisé dans un espace contenant de l'air chaud. L'état de division de l'étain doit être tel que les particules de métal soient totalement oxydées en une seule opération. A cet effet, le diamètre de chaque particule ne doit pas dépasser 0,1 mm., la couche d'oxyde d'étain formée pouvant atteindre tout au plus l'épaisseur de 0,05 mm.

Extraction de l'oxyde et du carbonate de zinc des solutions de zinc renfermant du carbonate d'ammoniaque et de l'ammoniaque. Gilbert Rigg, à Bryn Road, Swansea. — (Br. allemand 115972, du 21 mai 1899.)

L'oxyde et le carbonate de zinc dissous à la faveur du carbonate d'ammoniaque et de l'ammoniaque caustique, sont récupérés en modifiant, dans un sens ou dans l'autre, la proportion d'acide carbonique dans le liquide et maintenant constante la proportion d'ammoniaque (?). On peut encore neutraliser l'action de l'acide carbonique en présence en introduisant dans le liquide une substance susceptible d'en absorber 1 partie. La faculté de dissoudre du zinc peut être restituée au liquide en éliminant, au moyen de chaux ou autre agent approprié, l'acide carbonique en excès (?)

Procédé de fabrication de blanc de plomb, avec emploi de tambours tournants. Jules Auguste de la Fontaine, à Bruxelles. — (Br. allemand 117038, du 17 novembre 1899.)

Ce procédé consiste à faire agir l'acide acétique, la vapeur d'eau et l'acide carbonique sur le plomb dans des tambours tournants, contenant des billes en biscuit ou en matériaux analogues. Cette modification du procédé usuel permettrait d'effectuer l'opération en 2 heures, au lieu de 120 heures qui étaient nécessaires jusqu'à présent.

Procédé pour la fabrication des nitrites. Frères Flick, à Opladen, près Cologne. — (Br. allemand 117289, du 11 mars 1900.)

Un mélange de nitrates et d'oxydes (hydrates ou carbonates) alcalins ou alcalino-terreux est traité au rouge par un courant d'anhydride sulfureux aussi exempt que possible d'air.

Obtention de tungstates alcalins. G. T. Holloway et H. W. Lake, à Londres. — (Br. américain 667705. — 30 décembre 1899. — 12 février 1901.)

Les minerais finement divisés sont mis en contact avec un silicate alcalin fondu, le fer, le manganèse et la chaux des minerais se combinent à la silice et il se forme en même temps des tungstates alcalins.

Procédé de préparation d'acide phosphorique. Frank A. van Denbergh, à Buffalo, N.-Y. — (Br. américain 669271. — 29 avril 1896. — 5 mars 1901.)

Ce procédé consiste à chauffer un mélange de silice et de phosphate naturel, puis à électrolyser, de façon à former un silicate et à libérer du phosphore qu'on oxyde et transforme en acide phosphorique.

Production simultanée d'oxyde de zinc et de nitrites. Edw. D. Kendall et Ferdinand F. Cimiotti, à New-York. — (Br. américain 670201. — 11 octobre 1900. — 19 mars 1901.)

Ce procédé consiste à faire passer un courant électrique dans un électrolyte renfermant un ou plusieurs nitrates en se servant d'une anode en zinc et d'une cathode en charbon.

Appareil pour la préparation de l'anhydride sulfurique au moyen de substances de contact. W. Hasenbach, à Mannheim, représentant Verein chemischer fabrik. — (Br. américain 670559.)

Le texte est accompagné d'un dessin sans lequel la description n'est pas possible.

Nouveau composé de titane. H. Spence, à Manchester. — (Br. américain 670819. — 3 juin 1899.

La substance qui fait l'objet de ce brevet a pour formule $TiO^2 2(SO^3) \times O^2$, elle est obtenue en fondant avec un sulfate acide un corps renfermant de l'acide titanique, la masse doit renfermer assez d'acide sulfurique pour que l'acide titanique ne puisse se déposer sous forme insoluble.

Après refroidissement, on traite par un solvant, concentre la solution et laisse cristalliser.

Bien qu'il n'en soit rien dit dans le brevet, il est probable que dans la formule ci-dessus, X représente un métal alcalin.

Procédé de préparation simultanée d'alumine, de plâtre, de sulfate de baryte, chlorure de calcium, etc., M. E. Rothberg, à Johnstown Pa. — (Br. américain 657452 et 657453. — 23 novembre 1899. — 4 septembre 1900.)

Pour obtenir ces divers produits, M. Rothberg fait subir au sulfate d'alumine une série de traitements dans le dédale desquels nous ne le suivrons pas.

Préparation d'oxychlorure de mercure. Rosario Torchia, à New-York. — (Br. américain 657325. — 5 janvier. — 4 septembre 1900.)

On mélange 3 parties d'une solution bouillante saturée (?) d'hydroxyde de potassium et 15 parties de chlorure mercurique, puis on évapore à siccité.

Composé de silicium et d'hydrogène. Ampère electrochemical Co, à East Orange, N.-Y. (Br. américain, émission nouvelle, n° 11888. — 12 janvier 1901. — 12 février 1901.)

Ce composé est cristallin, jaune, inexplosible, insoluble dans l'eau et dans les acides et décomposé par les alcalis caustiques. C'est une combinaison équimoléculaire d'hydrogène et de silicium.

Procédé de préparation de sels solubles. Ichthyol gesellschaft, à Hambourg. — (Br. américain 671135. — 21 juillet 1899. — 2 avril 1901.)

Dans ce brevet, dont la nouveauté nous échappe, on revendique le procédé qui conduit à l'obtention d'un sel soluble et consistant à traiter un acide sulfoné par une base.

L'acide sulfoné est obtenu en traitant par l'acide sulfurique un carbure sulfuré. Cet acide est ensuite oxydé.

Procédé de préparation de la paraxanthine. F. Böhringer et fils, à Waldhof. — (Br. américain 660744. — 16 avril 1898. — 30 octobre 1900.)

Ce procédé consiste à traiter une caféine par une quantité suffisante d'un dérivé halogéné du phos-

phore pour obtenir un dérivé différant de la caféine en ce que 1 atome d'halogène est lié au C dans la position 8 et un H du groupe méthyle lié à Az dans la position 3, est remplacé par 1 atome d'halogène. Ce dérivé est ensuite soumis à l'action de la vapeur d'eau.

La chloroparaxanthine ou 1-7-diméthyl et chloroxanthine fond aux environs de 281° C., elle cristallise sous forme de fines aiguilles incolores, donnant la réaction de la murexide avec l'eau de chlore ou l'acide nitrique. Elle est facilement soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, et assez soluble à chaud dans l'alcool et les alcalis étendus.

Traitée par les réducteurs, elle est transformée en paraxanthine.

Préparation d'un dérivé ammoniacal de la saccharine. Léon CERF, à Lyon. — (Br. américain 668164. — 19 décembre 1899. — 19 février 1901.)

On fait passer du gaz ammoniac dans de l'eau tenant en suspension de l'acide orthoanhydrosulfaminebenzoïque, puis, on concentre en évaporant à une température inférieure à 100° C.

Nucléine ferrugineuse. FABRIQUES CHIMIQUES, à Bâle. — (Br. américain 668460. — 10 septembre 1900. 19 février 1901.)

On cultive de la levure de bière dans un milieu renfermant du fer. La levure obtenue est soumise à un traitement peu compréhensible dans le texte du brevet. Le produit obtenu est une poudre jaune brun, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, partiellement soluble dans une solution de carbonate alcalin et soluble dans les alcalis caustiques. Elle renferme du phosphore et de 1 à 1.4 % de fer en combinaison organique stable.

Procédé de préparation d'homologues de la xanthine. C. F. BŒHRINGER et fils, à Waldhof. — (Br. américain 667381. — 18 juillet 1900. — 5 février 1901.)

Ce procédé consiste à chauffer sous pression de l'acide urique et de la pyridine avec un acide ou un anhydride organique.

Les xanthines qui ont un groupe alcoyl substitué en position 8 sont facilement solubles dans les alcalis, y compris l'ammoniaque, ainsi que dans les acides étendus, elles sont difficilement solubles dans l'eau bouillante et se décomposent avant de fondre.

Procédé de préparation d'aldéhydes aromatiques amidées. C. F. BŒHRINGER et fils, à Weldhof. — (Br. américain 667382. — 28 octobre 1899. — 5 février 1901.)

Ce procédé consiste à chauffer avec de l'acide sulfurique l'acide dit de Pellizari, résultant de la combinaison d'un produit d'addition de l'alloxane avec une base aromatique. Après un contact suffisant, on verse dans l'eau, neutralise avec un alcali, extrait à l'éther et après composition de l'éther, distille le résidu avec de la vapeur surchauffée.

L'aldéhyde paraamidotoluylique obtenue au moyen d'un acide dérivé de la toluidylalloxane est soluble dans l'alcool et l'éther, très difficilement soluble dans l'eau chaude, elle fond de 90 à 100° C.

Procédé de préparation d'acide triméthylpseudourique. C. F. BŒHRINGER et fils, à Waldhof. — (Br. américain 667388. — 28 décembre 1897. — 5 février 1901.)

En traitant par le sulfite de méthylamine la diméthylalloxane, on obtient un acide triméthylpseudourique soluble dans 4 parties d'eau bouillante et cristallisant en prismes incolores, obliquement tronqués, renfermant 1 molécule d'eau de cristallisation.

Si on ajoute 1 partie de cet acide à 10 parties d'acide chlorhydrique à 1 % et qu'on chauffe au bain-marie, on obtient l'acide triméthylurique.

Méthylpropylcarbinoluréthane. FARBENFABRIKEN, à Elberfeld. — (Br. américain 659202. — 17 octobre 1899. — 9 octobre 1900.)

Ce composé s'obtient en faisant réagir les sels de l'urée sur le méthylpropylcarbinol, il a pour formule :

$$\begin{matrix} CH^3CH^2CH^2 & & H \\ & C & \\ CH^3 & & OCOAzH^2 \end{matrix}$$

cristallise de la ligroïne, il forme des aiguilles blanches fusibles à 74°, il est facilement soluble dans l'alcool, le benzène, le toluène, l'éther, le tétrachlorure de carbone, il est également soluble dans l'eau et peut être employé comme saporifique.

Procédé de préparation de composés solubles de quinine et de caféine. AISIK KREIDMANN, à Altona-Bream. — (Br. américain 660859. — 21 mai 1900. — 30 octobre 1900.)

On chauffe environ 2 parties de chlorhydrate de quinine avec 1 partie de caféine, puis on coule et laisse refroidir le mélange fondu.

Procédé de préparation d'éther diéthylique. George H. BENJAMIN, à New-York. — (Br. américain 662585. — 3 janvier 1899. — 27 novembre 1900.)

Ce procédé consiste à électrolyser à chaud un mélange d'acide éthylsulfurique, d'éthylène et d'eau, de façon à amener en contact avec ces substances l'hydrogène et l'oxygène provenant de la décomposition électrolytique de l'eau.

Procédé de préparation de méthoxycaféine. C. F. BŒHRINGER et fils, à Waldhof. — (Br. américain 667380. — 16 avril 1898. — 5 février 1901.)

Ce procédé consiste à chauffer sous pression avec du zinc et de l'ammoniaque la 3-méthoxy et chlorocaféine, on évapore ensuite à siccité, reprend par le chloroforme et fait recristalliser le benzol.

La méthoxycaféine obtenue a le groupe $C^nH^{2n+1}O.CH^2$ substitué pour le méthyle dans la position 3, elle cristallise en prismes incolores brillants ou en aiguilles feutrées, elle fond de 121 à 123° C., est

sublimable, donne la réaction de la murexyde avec l'eau chlorée et redissout facilement dans l'eau froide, l'alcool, le benzène, l'acétone et le chloroforme.

Aldéhyde nitrotoluique. Société chimique des usines du Rhône « anciennement » Gilliard, P. Monnet et Cartier, à Lyon. — (Br. américain 662074. — 3 juin 1899. — 20 novembre 1900.)

Ce dérivé nitré de l'aldéhyde métatoluique cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 43-44° C., elle forme, avec l'aniline, un composé cristallin fusible vers 51°, avec l'hyroxylamine, un composé cristallin fusible à 105° et avec la phénylhydrazine, une hydrazone fusible à 142° C.

Aldéhyde nitrotoluique. Société chimique des usines du Rhône « anciennement » Gilliard, Monnet et Cartier, à Lyon. — (Br. américain 662075. — 3 juin 1899. — 20 novembre 1900.)

Cette aldéhyde possède le nitro groupe en position ortho et le méthyl groupe en position méta par rapport au groupe aldéhyque, elle fond à 64° C. environ, forme, avec l'aniline, l'hydroxylamine et la phénylhydrazine des composés cristallins qui fondent respectivement à 79-135 et 132° C.

Composé acétonique de l'aldéhyde nitrométatoluique. Société chimique des usines du Rhône « anciennement » Gilliard, Monnet et Cartier, à Lyon. — (Br. américain 662076. — 3 juin 1899. — 20 novembre 1900.)

Ce composé, qui résulte de la combinaison de l'acétone avec l'aldéhyde nitrométatoluique, se dépose de l'éther, de l'alcool ou du benzène en cristaux fusibles à 104° C. Agité au contact de l'air ou de tout autre agent d'oxydation en solution alcaline faible, il donne lieu à la formation d'un indigo teignant les fibres textiles en bleu rougeâtre.

Procédé pour obtenir de la potasse caustique purifiée au moyen d'une solution de potasse renfermant du chlorure de potassium. Salzbergmerk Neu-Strassfurt, à Neu-Strassfurt, Allemagne. — (Br. allemand 117748, du 4 février 1900.)

On peut obtenir de la potasse caustique pure en évaporant une solution de potasse renfermant 0,55 % environ de chlorure de potassium, laissant cristalliser à 60° et séparant les cristaux de potasse caustique d'avec la liqueur-mère à une température qui ne descende pas au-dessous de 35°.

Procédé de préparation d'anhydrides d'acides mixtes. Knoll et Cie, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 117267, du 6 octobre 1899.)

Les anhydrides d'acides mixtes connus jusqu'à présent et contenant au moins un radical organique s'obtiennent soit en faisant agir le chlorure d'un acide sur le sel métallique d'un autre, soit en faisant bouillir pendant longtemps un acide avec l'anhydride d'un autre. Le nouveau procédé consiste à faire agir un acide chloré sur une solution d'un autre acide dans un dissolvant indifférent en présence d'une base tertiaire, pyridine ou quinoléine. La base organique peut être remplacée en partie par un carbonate alcalin. En raison de la grande facilité avec laquelle ils entrent en réaction, les anhydrides mixtes ainsi obtenus se prêtent à des usages techniques très variés.

Procédé pour obtenir de la trinitronaphtaline $\alpha_1\beta_2\alpha_4$ à côté de dinitronaphtaline $\alpha_1\alpha_3$. Kalle et Cie, à Biebrich-s/R. — (Br. allemand 117368, du 2 décembre 1899.)

Ce procédé consiste à nitrer la mononitronaphtaline en solution sulfurique par l'acide nitrique en quantité équimoléculaire, à chauffer le produit de la réaction jusqu'à obtention d'une solution limpide et à laisser ensuite refroidir pour amener à cristalliser la dinitronaphtaline $\alpha_1\alpha_3$. On filtre ensuite et traite la portion filtrée par un mélange nitrant pour obtenir la trinitronaphtaline.

Procédé pour obtenir des éthers formiques chlorés des alcools, des phénols et des dérivés phénoliques contenant des groupes oxhydryles libres. Farbenfabriken vorm. F. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 117624, du 2 avril 1899.)

Pour obtenir ces éthers, on fait agir sur les alcools et les phénols les dérivés chlorocarbonylés de la série du pyrazolone (br. allemand 114025).

Les éthers formiques chlorés serviraient à la fabrication de produits pharmaceutiques et de matières colorantes.

Procédé pour fabriquer des carbures alcalino-terreux au moyen des sulfates ou sulfures correspondants. Claude-Marie-Joseph Limb, à Lyon. — (Br. allemand 117920, du 3 décembre 1899.)

On obtient des carbures alcalino-terreux, notamment du carbure de baryum — qui fournit de l'acétylène et de la baryte caustique sous l'action de l'eau — en faisant chauffer au four électrique des sulfates ou sulfures alcalino-terreux avec du charbon. Pour faciliter l'élimination du soufre, on ajoute au mélange un métal lourd ou un oxyde métallique.

Procédé de préparation d'amidures de métaux alcalins. Deutsche Gold-und Silberscheideanstalt, à Francfort. — (Br. allemand 117623, du 11 avril 1900.)

Pour éviter la perte d'ammoniac par décomposition en azote et hydrogène, on fait arriver le gaz ammoniacal à l'intérieur du métal alcalin fondu sous forme d'un courant rapide et aussi divisé que possible. A cet effet, on place, au fond du creuset contenant les métaux alcalins fondus, un tamis métallique juste au-dessus de l'ouverture du tube amenant le gaz ammoniac. Celui-ci monte en petites bulles et entre aussitôt en réaction.

Procédé pour obtenir des éthers carbonés aliphatiques. Farbenfabriken vorm. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 117625, du 15 avril 1899.)

En faisant agir les dérivés chlorocarbonylés des bases pyridiques (br. allemand 109933) sur les alcools aliphatiques, on obtient les carbonates neutres des alcools correspondants. Sur le procédé usuel (action de l'oxychlorure de carbone sur les alcoolates sodiques), le nouveau procédé a l'avantage d'être facile à effectuer et de rendre superflu l'emploi des alcoolates sodiques.

Procédé de fabrication d'acide acétique au moyen d'acétate de chaux brut. Chemische Fabrik Rhenania, à Aix-la Chapelle. — (Br. allemand 117539, du 8 mars 1898.)

Le procédé consiste à décomposer l'acétate de chaux brut par des polysulfates (combinaisons moléculaires de bisulfate et d'acide sulfurique) notamment par le composé $NaH^3(SO^4)^2$ qui s'obtient comme sous produit dans le procédé décrit dans le brevet 106962.

Procédé de préparation de l'acide acétique. J. Behrens, à Brême. — (Br. américain 667358. — 30 avril 1900. — 5 février 1901.)

On dissout l'acétate de chaux dans de l'acide acétique renfermant au moins 60 % d'acide pur, puis on ajoute de l'acide sulfurique et sépare le sulfate de chaux formé.

Procédé pour fabriquer de l'acide borique au moyen de borates bruts, avec obtention simultanée de chlorates. Charles Eliston Moore, à Liverpool. — (Br. allemand 118073, du 18 mars 1900.)

Les borates bruts mis en suspension dans l'eau sont traités par un courant de chlore.

Procédé pour purifier les eaux salées. Saline Schweizerhalle, près Bâle, Suisse. — (Br. allemand 118451, du 3 juin 1898.)

On élimine la majeure partie des sulfates par l'addition d'un sel de calcium soluble et la dernière trace d'acide sulfurique, par l'addition d'un sel de baryum soluble. Après cristallisation du sel marin, la liqueur-mère, qui contient les sels de calcium solubles ajoutés en excès, est utilisée pour une nouvelle opération.

Procédé pour obtenir du permanganate de potasse au moyen d'ozone. Farbenfabriken vorm. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 118232, du 27 février 1900.)

Le procédé consiste à traiter par l'ozone ou l'air ozonisé une solution de manganate.

Fabrication de chlorure de sodium pur et de sulfate de soude. H. Baker et E. Haworth, à Runcorn, Angleterre. — (Br. anglais 19834, du 3 octobre 1899.)

Les eaux salées débarrassées du fer, du magnésium et du calcium et contenant, comme impuretés, du sulfate de soude et du carbonate de soude employé en excès, passent par une série d'appareils évaporateurs. Dans les premiers appareils de la série, il se dépose du chlorure de sodium contenant très peu de sulfate. Dans les derniers, le chlorure est mélangé de proportions de plus en plus grandes de sulfate. Le sel pur est lavé avec des eaux salées contenant de moins en moins de sulfate et, finalement, avec de l'eau salée pure. Celle-ci est employée dans la suite pour laver tous les dépôts salins jusqu'à ce qu'elle se charge d'une quantité notable de sulfate. Elle sert alors à laver les mélanges de chlorure de sodium et de sulfate de soude Ceux-ci sont maintenus à la température de 33°, qui favorise la dissolution de sulfate. On lave jusqu'à ce que le chlorure de sodium soit pur. Les eaux de lavage salées laissent déposer, par le repos, du sulfate de soude qui est purifié par cristallisation.

Préparation d'une nouvelle matière dulcifiante. C. Cerf, à Lyon. — (Br. anglais 20102, du 6 octobre 1899.)

Cette matière est le dérivé ammoniaque de la phényl-1-2-méthanylsulfonimide. On l'obtient en traitant l'imide en suspension dans l'eau par un courant d'ammoniaque pure.

Caséine imperméable. Chemische Fabrik anf Actien, à Berlin. — (Br. américain 670689. — 15 décembre 1897. — 26 mars 1901.)

Ce produit est obtenu en traitant par la formaldéhyde une solution alcaline de caséine.

Désinfectants. Stackmann et Retschy's Fabrik, à Lehrte. — (Br. anglais 20712, du 16 octobre 1899.)

Ces désinfectants, qui dégagent de l'acide chlorhydrique au contact du fumier, etc., s'obtiennent en mélangeant des matériaux secs et pulvérulents — kieserite, anhydrite, polyhalite — avec des chlorures et du bisulfate de soude ou de potasse.

Préparation du peroxyde d'hydrogène et d'autres peroxydes. T. Drescher, à Görlitz. — (Br. anglais 21333, du 28 octobre 1899.)

Les peroxydes métalliques sont décomposés par des acides qui forment avec la base des sels insolubles ou peu solubles. Pendant la décomposition, les peroxydes sont broyés ou moulus.

Obtention de solution de zinc exemptes de fer et de manganèse. F. A. Gasch, à Hönningen-s/R. — (Br. anglais 21871, du 1er novembre 1891.)

Les pyrites épuisées et contenant du zinc sont traitées par l'acide sulfurique, avec ou sans addition de sel marin, ou par un mélange de chlorure ferreux et d'acide chlorhydrique, et ensuite grillées. La masse encore chaude est traitée par un oxydant (salpêtre) ; additionnée de lait de chaux, décolorée et filtrée. Le résidu peut être utilisé pour l'extraction du fer.

Production d'alcali, de chlore, etc. P. J.-J. Roubertie, à Bordeaux. — (Br. anglais 23340, du 22 novembre 1899.)

En faisant agir de l'oxyde ou du carbonate d'argent sur une solution de chlorure de sodium ou de potassium, l'on obtient des alcalis caustiques ou carbonatés et du chlorure d'argent. Celui-ci est traité par du fer en poudre et un excès d'eau, ce qui a pour résultat de réduire l'argent à l'état métallique, avec formation de chlorure de fer. L'argent séparé par le filtre, la solution de chlorure de fer est évaporée et le résidu est séché à l'abri de l'air dans des fours appropriés, où il est ensuite traité par un courant d'air chaud préalablement débarrassé de l'acide carbonique et séché. On obtient ainsi du chlore qui est utilisé pour fabriquer du chlorure de chaux. Le résidu d'oxyde ferrique est réduit par l'acide carbonique et peut être employé pour une nouvelle opération. L'argent métallique est dissous dans l'acide nitrique et la solution obtenue est précipitée par l'hydrate de calcium, de baryum ou de stron-

tium. L'oxyde d'argent est de nouveau employé, comme il a été dit plus haut, et les nitrates alcalino-terreux sont séchés et transformés par calcination en oxydes. Les gaz nitreux dégagés sont recueillis et de nouveau transformés en acide nitrique.

On peut aussi régénérer l'oxyde ou le carbonate d'argent en décomposant le chlorure d'argent par l'acide sulfurique et recueillant l'acide chlorhydrique dégagé. Le sulfate d'argent formé est précipité par l'ammoniaque ou le carbonate d'ammoniaque et la solution filtrée, contenant du sulfate d'ammoniaque, est décomposée par la chaux.

Purification du graphite. E. Teisler, à Borsdorf, près Leipsik. — (Br. anglais 23233, du 21 novembre 1899.)

Les impuretés minérales qui souillent le graphite sont transformées en fluorures par l'action fluorhydrique. S'il reste encore des impuretés insolubles, on traite le graphite par l'acide sulfurique ou les bisulfates. Les sels formés sont éliminés par lavage à l'eau.

Procédé général de préparation des di-alcalis cynanamides. Deutsche Gold et Silber Scheide Anstalt autrefois Kœssler, à Francfort-s/M. — (Br. américain 671709. — 10 décembre 1900. — 9 avril 1901.)

Ce procédé est basé sur la réaction représentée par l'équation suivante :

$$\text{Alc. AzH}^2 + \text{Alc. CAz} = \text{Alc.}^2\ \text{AzAzC} + \text{H}^2.$$

On fait réagir sur un cyanure alcalin fondu de l'ammoniac et un métal alcalin, il se forme une alcali amide qui, à l'état naissant, réagit sur le cyanure alcalin pour former un di-alcali cyanamide.

Procédé de préparation d'acide cyanméthylanthranilique. Farbwerke Mühlheim, à Mühlheim-s/M. — (Br. américain 662754. — 28 juillet. — 27 novembre 1900.)

Cet acide est obtenu en faisant réagir sur l'acide anthranilique, l'aldéhyde formique de l'acide cyanhydrique. Il fond vers 184° C., se dissout d'une solution aqueuse froide de soude caustique et est reprécipité de cette solution par l'acide chlorhydrique.

Son éther éthylique est cristallin et fusible vers 89° C. L'éther méthylique est également cristallisé à fond vers 106° C.

Procédé de préparation d'acide phénylglycocolle-orthocarboxylique. Farbwerke Mühlheim, à Mühlheim-s/M.

Cet acide est obtenu par la saponification, au moyen de soude caustique, de l'acide cyanméthylanthranilique faisant l'objet du précédent brevet.

Procédé de préparation d'acide acétylsalicylique. L. Lederer, à Sulzbach. — (Br. américain 671769. — 16 mars 1900. — 9 avril 1901.)

La substitution du groupe acétyle à l'hydrogène de l'hydroxyle dans l'acide salicylique et ses dérivés s'effectue en faisant réagir sur l'acide salicylique l'anhydride acétique en présence d'acide sulfurique concentré.

Procédé de fabrication d'un nouveau produit pharmaceutique. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 671622. — 5 août 1899. — 9 avril 1901.)

Ce composé a très probablement pour formule :

$$\text{C}^6\text{H}^3 \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{OH} \\ \text{CH}^2\text{C}^{10}\text{H}^6\text{OH} \end{cases}$$

il est obtenu en chauffant de l'acide chlorométhylsalicylique et du β-naphtol en solution dans l'acide acétique glacial. Il se présente sous la forme d'une poudre cristalline blanche fusible à 198° C. facilement soluble, les solutions de carbonates alcalins, l'alcool, l'éther, l'acétone insoluble et de la ligroïne. La solution alcoolique est colorée en bleu par le perchlorure de fer. Il peut former des sels alcalins solubles dans l'eau et peut être employé comme antiseptique.

CÉRAMIQUE. — VERRES. — ÉMAUX. — COULEURS MINÉRALES

Procédé pour donner un trouble blanc aux verres et émaux par l'addition d'acide titanique. Wuppermann et Cie, à Amberg. — (Br. allemand 115016, du 4 mars 1900.)

Les inventeurs ont constaté que l'acide titanique, préparé artificiellement et pur, acquérait par la calcination la propriété de devenir insoluble dans les verres. On peut obtenir un bon trouble blanc, non pas en fondant l'acide titanique avec l'émail, mais en distribuant l'oxyde d'étain sur les verres ou émaux déjà préparés et procédant ensuite comme à l'ordinaire.

Préparation de couleurs à base d'or pour verre, etc. Ludwig Ziegenbruch, à Darmstadt. — (Br. allemand 116855, du 23 août 1899.)

Les solutions d'or, telles qu'on les emploie ordinairement, sont mélangées de dérivés organiques d'acide borique ou de leurs solutions dans les alcools, les essences, les solutions de résinates, etc. Pour 2 parties en poids d'or fin, on prend 4 parties d'acide borique.

Procédé pour l'application de couleurs céramiques. Société Lefranc et Cie, à Paris. — (Br. allemand 116973, du 4 juillet 1899.)

Les couleurs céramiques sont mélangées avec des fondants et broyées avec du pétrole ou autres hydrocarbures résistant à l'action de l'air et non résinifiables. Pour faciliter le mélange avec des huiles,

la masse est additionnée d'hydrocarbures à point d'ébullition élevé et qui subsistent dans les couleurs après la dessiccation de celles-ci.

Procédé de préparation de jaune de chrome. Berthold Redlich, à Berlin. — (Br. allemand 117148, du 21 septembre 1899.)

Ce procédé consiste à précipiter, à l'état d'oxyde hydraté, du plomb dissous électrolytiquement et à transformer l'hydrate en jaune de chrome par l'action de chromates ou de bichromates avec addition de sulfate de soude, d'acide acétique, etc., comme dans les procédés usuels. Le nouveau procédé permettrait d'employer du plomb impur et de varier la nuance du jaune, suivant que l'on précipite par l'alcali à chaud ou à froid.

Procédé pour obtenir des couleurs à l'huile durables. Paul Hermann, à Berlin. — (Br. allemand 117564, du 2 avril 1900.)

Les couleurs sont additionnées d'un mélange d'huile de bois chinoise et de cire, notamment, de cire végétale.

Procédé pour préparer des couleurs au moyen de terres rares. Chemische Fabrik Rummelsburg, près Berlin. — (Br. allemand 117665, du 31 mars 1900.)

On fait griller des terres de proséodyme ou des mélanges de terre céritées contenant du praséodyme, soit à l'état d'oxydes, soit à l'état de sels décomposables par la chaleur.

Production de couleurs. T. J. O'Sullivan, Canada. — (Br. anglais 20224, du 9 octobre 1899.)

On sature de la sciure de bois par une solution d'un sel de fer, on sèche et calcine. La nuance du pigment varie suivant la concentration de la solution employée.

Obtention d'émaux. A. E. et E. Peyrusson, à Limoges. — (Br. anglais 22345, du 8 novembre 1899.)

Les sels de plomb sont remplacés par des composés de bismuth, avec ou sans addition de silicates ou de borates.

CHAUX. — CIMENTS. — MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

Procédé et appareil pour la production continue de chaux hydratée et d'acide carbonique par la calcination du carbonate de chaux. Christian Westphal, à Berlin. — (Br. allemand 116674, du 31 janvier 1899.)

Ce procédé consiste à calciner le carbonate de chaux dans des cornues verticales et à traiter la chaux vive formée par un courant de vapeur, qui la transforme en chaux hydratée pulvérulente. La vapeur d'eau entraine l'acide carbonique, en même temps qu'elle empêche l'entrée de l'air dans la cornue et la dilution du gaz carbonique. Avant d'être retirée de la cornue, la chaux hydratée est mélangée avec du sable ou autres matériaux.

Le four à chaux employé dans ce procédé consiste en un foyer formé par des cornues verticales et munies, dans leur partie inférieure, de canaux pour l'abduction de la chaux pulvérulente formée à la suite de l'injection de la vapeur d'eau.

Procédé pour la production de la pierre artificielle ou d'une masse pierreuse, au moyen de chaux vive et de sable. Lewis Peterford, à Londres. — (Br. allemand 117063, du 15 avril 1898.)

Ce procédé utilise les procédés déjà connus en les arrangeant dans un certain ordre qui paraît donner des résultats favorables. Le mélange de chaux vive et de sable est pressé dans des moules, est soumis à l'action du vide, saturé d'eau chaude sous pression, traité par la vapeur surchauffée et de nouveau soumis au vide.

Procédé pour la production de la pierre artificielle. Alphonse Denayer, à Bruxelles. — (Br. allemand 117075, du 8 mars 1900.)

Ce procédé emploie comme liant le silicate de chaux, qui est produit, non pas dans la masse même, mais séparément, par exemple, en faisant agir un lait de chaux sur une solution de silicate de soude.

Procédé pour empêcher l'éclatement du bois. Jules Wallof, à Munich. — (Br. allemand 117150, du 2 juin 1899.)

Le bois est imbibé de solutions chaudes de sels, qui ont la propriété d'être beaucoup plus solubles à chaud qu'à froid.

Par le refroidissement et l'évaporation de l'eau, les cellules du bois se remplissent de cristaux qui empêcheraient le bois de jouer.

Préparation d'une masse pouvant remplacer le bois, la corne, la porcelaine, etc. C. J. August Bültemann, à Brême. — (Br. allemand 116981, du 16 novembre 1899.)

De la tourbe sèche est finement pulvérisée, mélangée avec de la fleur de soufre, le mélange est chauffé à une température d'au moins 115 à 120° et soumise à une forte pression. On obtient ainsi un produit noir, qui présente l'aspect de l'ébène et qui peut être, comme le bois, tourné, raboté, scié et poli.

Procédé de fabrication de matériaux de plâtrage au moyen de pierres exemptes de bitume et de farine d'asphalte. Bernhard Löhr, à Francfort. — (Br. allemand 117758, du 27 juin 1899.)

Avant d'être mélangés avec la farine d'asphalte, les matériaux sont recouverts d'un enduit de bitume d'asphalte (?)

Procédé pour la production de mortier au moyen de gravier contenant des conglomérés calcaires. Otto Fritz, à Nüremberg. — Br. allemand 117937, du 27 août 1899.)

Sans triage préalable, la masse entière est calcinée, concassée, éteinte par l'addition de la quantité nécessaire d'eau et moulue.

Procédé pour utiliser le gypse provenant des produits qui en contiennent. George Nichols, à Leicester, Angleterre. — (Br. allemand 117960, du 19 février 1899.)

Le procédé usuel, qui consiste à calciner les débris contenant du gypse, à les humecter avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, est essentiellement amélioré en humectant le gypse calciné tant qu'il est encore chaud.

Procédé pour obtenir des pierres à base de chaux et de sable. Ungarische Kalksandsteinindustrie, à Budapest. — (Br. allemand 117352, du 24 janvier 1899.)

Les pierres moulées sont placées dans un récipient et exposées à un courant de vapeur en même temps que la température est graduellement portée à 200°.

Masse pour emplir les freins vides. Franz Schuhert, à Forchheim, Bavière. — (Br. allemand 117373, du 9 mars 1899.)

Cette masse est formée par un mélange de soufre, de graphite, de gravier et de sable de rivière.

Procédé pour obtenir des masses solides au moyen de substances contenant de l'eau combinée chimiquement. Victor Karavodine, à Paris. — (Br. allemand 117343, du 9 mars 1900.)

Le procédé consiste à mouler les substances en question — hydrates d'aluminium ou de terres alcalines — seules ou additionnées de fibres minérales ou de poudres minérales et à les soumettre à l'action combinée de la pression et de la chaleur.

Procédé pour préparer un liquide pour imprégner le bois. Julius Rütgers, à Berlin. — (Br. allemand 117565, du 20 avril 1900).

Ce liquide miscible ou soluble en toute proportion dans l'eau s'obtient en faisant dissoudre de l'huile de goudron dans une solution d'un sulforésinate alcalin.

Procédé pour préparer du bois artificiel. Anton Krobaneck, à Vienne, et Albert König, à Budapest. — (Br. allemand 117512, du 21 mai 1899.)

Un mélange de tourbe, de sciure de bois, de lait de chaux et de matériaux minéraux (silicate de chaux, argile, silicate ou borate de soude) est introduit dans des moules et soumis à une forte pression.

Procédé pour produire de la matière ligneuse brune. Maison Zacharias, à Pirna s/Elbe. — (Br. allemand 117380, du 15 mars 1900.)

Pour faciliter la désagrégation, le bois est soumis alternativement à l'action de l'eau et de la vapeur surchauffée.

Conservation du bois. C. B. Wiese, à Hambourg. — (Br. allemand 118101, du 16 juin 1900.)

Le bois est imprégné d'une solution de β-naphtaline sulfonate de zinc. Ce sel a sur le chlorure de zinc l'avantage d'être très soluble à chaud et peu soluble à froid.

Procédé de traitement du bois de chauffage. Ed. D. Donglass, à Ogontz Pa. — (Br. américain 673654. — 22 janvier. — 7 mai 1901).

Ce procédé, qui a pour but de produire un combustible brûlant avec des flammes diversement colorées, consiste à imprégner le bois sec d'une solution aqueuse renfermant du chlorure de sodium et de l'acétate de cuivre.

CELLULOSE. — PAPETERIE. — PATES A PAPIER

Procédé pour dégommer la ramie. Erste deutsche Ramie-Gesellschaft, à Emmendinger, Bade. — (Br. allemand 115745, du 2 décembre 1899.)

Ce procédé consiste à soumettre la ramie brute à l'action d'un ferment qui se développe sur la ramie en présence d'eau et, éventuellement, de sels nutritifs.

Pour cultiver le ferment, des déchets de ramie sont trempés dans vingt fois environ leur poids d'eau et abandonnés pendant longtemps, avec addition éventuelle de sels nutritifs (chlorure d'ammonium, etc.), à la température de 30°, jusqu'à ce que la fermentation soit terminée. Le liquide résultant de la fermentation présente une coloration brune, une réaction alcaline et dégage une odeur désagréable.

La ramie brute à traiter est placée dans de grandes cuves, arrosée d'eau, additionnée d'une quantité correspondante de ferment et abandonnée à la fermentation, qui se manifeste au bout de quelques jours. L'action du ferment, auquel le chlorure d'ammonium ajouté sert d'aliment azoté, est tellement intense que tous les faisceaux de fibres se désagrègent et les noyaux des cellules disparaissent. Il en résulte des cellules creuses, qui sont douées d'un grand pouvoir d'absorption.

Le produit obtenu est soumis à l'ébullition avec une lessive très étendue de soude caustique pendant 34 heures environ à la pression de 2 atmosphères, pour amener en solution la gomme végétale. Les fibres sont ensuite lavées, essorées, séchées et soumises à un traitement mécanique approprié. Les fibres longues sont employées dans l'industrie textile, tandis que les fibres courtes servent à fabriquer de l'ouate hydrophyle par les procédés usuels.

Procédé pour la fabrication de bois artificiel, au moyen de carton, papier, etc., et de soufre. James F. Benett et Walter Appleyard, à Sheffield, Angleterre. — (Br. allemand 116593, du 21 novembre 1899.)

Pour préparer ce bois artificiel, on sature de soufre fondu les matériaux appropriés — papier, cartons, etc.

Procédé pour la production de diaphragmes à l'aide de tissus nitrés dégraissés. Georg Eschelmann, à Mannheim. — (Br. allemand 117050, du 28 décembre 1898.)

Pour préparer des diaphragmes résistants, on a déjà utilisé des tissus nitrés de fibres végétales, mais, en raison de la nitration inégale et incomplète, ces diaphragmes s'usent très rapidement. Pour remédier à cet inconvénient et rendre la nitration aussi complète et uniforme que possible, l'inventeur propose de dégraisser les tissus avant de les nitrer.

Modification apportée au procédé pour obtenir le dérivé de la cellulose, connu sous le nom de « viscose ». Edouard Thomas, Jean Bonavita et M. Olivier, à Paris. — (Br. allemand 117452, du 18 août 1899.)

Pour augmenter la résistance du produit connu sous le nom de « viscose », et qui s'obtient par l'action du sulfure de carbone et d'un alcali sur la cellulose, on y ajoute de l'oxyde de zinc et un sulfite alcalin.

Procédé pour colorer le papier. Dresdener chromo-und steindruck-papier-fabrik, à Dresde. — — (Br. allemand 117541, du 20 décembre 1899.)

On précipite une solution alcaline de caséine par un chlorure métallique, on broie l'émulsion obtenue avec une couleur minérale et on se sert du mélange pour colorer le papier.

Procédé pour incorporer de l'acide silicique aux cartons d'amiante ou autres. Charles Graham, à Saint-Pétersbourg. — (Br. allemand 117796, du 13 octobre 1899.)

Les couches formant le carton sont traitées successivement par deux solutions qui réagissent l'une sur l'autre avec formation d'acide silicique.

Procédé de préparation de résinates alumino-alcalins pour charger le papier. D. Peniakoff, à Selzaete, Belgique. — (Br. allemand 118307, du 27 juillet 1900; addition au brevet 113467, du 15 avril 1899.)

Pour obtenir les résinates à l'état solide, on abandonne un mélange intime de résine en poudre et d'aluminate alcalin dans des vases ouverts.

Le mélange s'échauffe, entre en fusion et se solidifie de nouveau au bout de quelques heures.

Procédé pour traiter le papier, le carton, la soie, la toile, etc., en vue d'en rendre la surface plus apte à être imprimée. A. J. Adams, F. C. Adams et W. B. Beckley, à Londres. — (Br. allemand 118333, du 30 novembre 1899.)

Les produits sont immergés dans de l'eau contenant de l'albumine « conservée ». Cette albumine s'obtient en traitant les matières albuminoïdes, d'origine animale ou végétale, par un fluorure alcalin et concentrant le liquide préalablement dialysé.

AMIDON. — SUCRE. — GOMMES

Procédé de purification électrolytique des sucres. H. Palm, à Vienne. — (Br. allemand 115638, du 18 avril 1900.)

La purification électrolytique est effectuée au moyen de cathodes en métal liquide — mercure ou alliages fusibles restant liquides à la température de 70 à 90°. Il y a formation et décomposition d'amalgames alcalins. Les anodes, en forme de lames, de tiges, etc., sont arrangées perpendiculairement dans le sens de la longueur — aux cathodes. Lorsque le jus a atteint un certain degré d'alcalinité, il devient nécessaire de le filtrer, pour séparer les impuretés précipitées. Il convient aussi de le neutraliser partiellement par un acide.

Procédé combiné de précipitation et de purification du sucrate de chaux. Arthur Baermann, à Berlin. — (Br. allemand 116447, du 30 janvier 1898.)

On prépare du sucrate de chaux, en partie, avec une solution concentrée, en partie, avec une solution étendue de sucre. On introduit dans un filtre-presse, d'abord, le sucrate préparé avec la solution concentrée, et ensuite, le sucrate préparé avec la solution étendue, et on augmente en même temps la pression. De cette manière, la liqueur-mère concentrée est peu à peu déplacée par la liqueur-mère étendue, et le sucrate ajouté en dernier lieu forme, avec celui introduit en premier lieu, un gâteau dense et dur.

Procédé et appareil pour la purification des jus sucrés par filtration ascendante avec traitement séparé par la chaux et l'acide carbonique. Julius Schwager, à Berlin. — (Br. allemand 115818, du 6 février 1900.)

Le jus brut, traité par un lait de chaux, est soumis à la filtration ascendante, de façon à favoriser le dépôt des boues de carbonatatation, et ensuite saturé d'acide carbonique. Le filtre est intercalé entre la cuve de chaulage et le saturateur.

Procédé pour sécher les boues de carbonatation. Gustav Gropp, à Bromberg. — (Br. allemand 116760, du 31 août 1899.)

Les boues de carbonatation sont mélangées avec de la chaux vive, ce qui a pour résultat de les transformer en une poudre facile à étendre et pouvant être employée comme engrais. La présence de chaux hydratée augmente la valeur de cet engrais.

Procédé pour décolorer les solutions sucrées. Isidor Kitsée. — (Br. allemand 119685, du 14 novembre 1899.)

La solution sucrée est d'abord blanchie au moyen de chlore et traitée ensuite par un hydrocarbure non saturé — éthylène — susceptible de se combiner au chlore avec formation d'un produit huileux et

insoluble. Celui-ci forme une couche mince à la surface de la solution sucrée et peut facilement être enlevé.

Procédé pour régénérer le carbonate de plomb dans le procédé basé sur la précipitation du sucre à l'état de plomb. A. Wohl et Alexandre Kollrepp, à Charlottenburg. — (Br. allemand 117009, du 27 mars 1900.)

La décomposition du sucrate de plomb par l'acide carbonique est effectuée en deux phases : dans la première, on amène la quantité d'acide carbonique juste nécessaire pour mettre en liberté le sucre ; dans la seconde, le carbonate de plomb séparé d'avec le sucre est mis en suspension dans l'eau et de nouveau saturé d'acide carbonique. Il convient d'ajouter au carbonate de plomb de l'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour dissoudre le carbonate de chaux entraîné.

Procédé pour obtenir directement du sucre en poudre au moyen de solutions sucrées. Arthur Valler et Félix Giraud, à Montpellier. — (Br. allemand 116646, du 9 décembre 1899.)

La solution sucrée concentrée est évaporée jusqu'à ce que la température s'élève à 120° et agitée vigoureusement à l'air au moyen d'un agitateur mécanique. La masse perd de l'eau, devient pâteuse et prend finalement, au bout d'une quinzaine de minutes, une forme pulvérulente.

Procédé et appareil pour le réglage de la sursaturation pendant la cuisson des sirops. Hermann Classen, à Dormagen. — (Br. allemand 117531, du 12 février 1899.)

On évapore le sirop jusqu'à une certaine concentration établie empiriquement et on y fait passer un courant de vapeur exempte d'eau, pour régler la température jusqu'à ce que la cristallisation se produise. La détermination de la température, nécessaire pour mener à bonne fin l'opération, se fait au moyen d'un appareil pour la description duquel nous renvoyons le lecteur au brevet original.

Procédé pour produire de l'acide lactique au moyen de matières sucrées ou amylacées, avec emploi de champignons de moisissure. Société anonyme des manufactures de produits chimiques du Nord et Eugène Boullanger, à Lille. — (Br. allemand 118083, du 2 février 1899.)

Des moûts, préparés au moyen de matières amylacées ou sucrées, sont stérilisés par la chaleur et ensemencés d'une culture pure de champignons de moisissure, qui provoque la fermentation lactique ou du ferment lactique connu.

ALCOOLS. — PRODUITS DE FERMENTATION. — FERMENTS. — VINAIGRE

Procédé de purification de l'alcool au moyen de manganates insolubles et du courant électrique. J. H. Lavollay et G. C. Bourgoin, à Paris. — (Br. allemand 116693, du 27 mai 1900.)

L'alcool est exposé à l'action du courant électrique en présence de manganate de chaux, de manganates alcalino-terreux ou, en général, de manganates insolubles. Il se produit une forte oxydation en même temps que l'hydrogène engendré par l'électrolyse, réduit les aldéhydes formés.

Procédé pour améliorer l'efficacité du charbon de bois et du noir animal employés pour filtrer les liquides alcooliques. Franz Pampu, à Halle. — (Br. allemand 117004, du 14 août 1898.)

Le noir qui, au contact de l'air atmosphérique, s'est chargé des gaz qui composent celui-ci, est soumis à l'action du vide à la pression de 60 à 70 centimètres de mercure. Ce traitement aurait pour résultat d'éliminer l'azote, et les autres gaz plus volatils et qui nuisent à la filtration, tandis que l'oxygène favorable à la filtration resterait condensé à l'intérieur des pores.

Procédé pour extraire le protoplasma de la levure. H. van Laer, à Bruxelles. — (Br. allemand 117303, du 29 décembre 1898.)

La levure est traitée par au moins 2 $^0/_0$ de sel marin, ce qui a pour résultat de faire sortir le liquide protoplasmique des cellules. Le mélange est abandonné à la fermentation spontanée, qui s'accomplit en 10 à 15 heures. Le produit obtenu est exprimé et séché. On a ainsi un ferment alcoolique très vigoureux et pouvant être conservé pendant longtemps.

Si l'on veut extraire du produit un ferment pour intervertir le saccharose, on l'additionne d'eau pour laver les cellules, on filtre, exprime et fait sécher. Les portions filtrées, obtenues dans les deux cas, sont soumises à la distillation. Elles fournissent, d'une part, de l'alcool, d'autre part, de l'albumine coagulée sous l'influence de la chaleur.

Le liquide, filtré pour séparer l'albumine, contient encore une forte proportion d'albumose et de peptones et fournit des extraits qui constituent un excellent aliment.

Traitement des boissons alcooliques par des manganates et le courant électrique. Y. H. Lavallay et C. C. Bourgoin, à Paris. — (Br. allemand 118048, du 29 juin 1900.)

Pour améliorer le goût des boissons alcooliques (vin, bière, vin de fruits, etc.), et les pasteuriser, on les traite par des manganates insolubles et le courant électrique.

Procédé pour la production d'un vin de malt. Albert Munsche, à Altona. — (Br. allemand 118085, du 11 mars 1897.)

A un moût de malt, on ajoute une solution sucrée contenant de l'acide lactique ou un extrait de malt également acidifié, et on abandonne le mélange à une température située au-dessus de 63°. Le moût ainsi obtenu est additionné de levure de vin mûre et acide, et cette opération est répétée encore une fois pour augmenter la teneur en alcool. Pour relever le bouquet de la boisson, on peut ajouter au moût fermenté ou en fermentation des éthers de fruits, sous forme de moût de fruits fermenté par la levure. Le produit obtenu est conservé à une température élevée qui, toutefois, ne doit pas dépasser 50°.

Procédé pour régler l'aération du moût de bière. Alexandre Meyer, à Paderborn. — (Br. allemand 116984, du 27 janvier 1900.)

Les tuyaux qui servent à aérer le moût de bière sont percés de trous fins, qui ne laissent entrer dans le moût qu'une quantité déterminée d'air.

PRODUITS ALIMENTAIRES. — BOISSONS

Préparation d'un aliment au moyen de sang. Max Dietrich, à Friedrichsberg, près Berlin. — (Br. allemand 115544, du 24 janvier 1899.)

Le sang est traité par quelques centièmes de chaux vive, la masse gélatineuse formée est additionnée de 1 $^0/_0$ environ de phosphate de chaux et d'environ son volume de gluten de blé ou autre produit faiblement acide.

Le mélange est ensuite séché à une température inférieure au point de coagulation de l'albumine. A la place de la chaux vive et du phosphate de chaux, on peut employer la farine de phosphates Thomas, qui contient ces deux éléments.

Préparation d'un aliment caséiné facile à digérer. Ludwig Sell, à Pasing, près Munich. — (Br. allemand 116387, du 2 août 1899.)

La caséine précipitée est additionnée de sucre de lait ou de petit lait concentré et soumise à l'action du ferment Kéfir. Le produit de fermentation, complètement neutralisé, est absorbé par de la poudre de biscuits ou autres matériaux analogues, et séché à la température ordinaire.

Procédé pour la conservation du café. Max Lorenz, à Falkenhagen, près Seegefeld. — (Br. allemand 116183, du 27 avril 1899.)

On fait fondre de la glycérine aussi déshydratée que possible avec du shell-lack en proportions appropriées. Avec la masse ainsi obtenue, on enduit les fèves de café torréfié encore chaudes.

Procédé pour détruire l'amidon dans le cacao. Jacques Apt, à Berlin. — (Br. allemand 116173, du 30 janvier 1900.)

Les fèves de cacao concassées sont soumises à une cuisson prolongée, ce qui a pour résultat de transformer en empois l'amidon contenu dans les fèves. La cuite obtenue est séchée dans le vide et chauffée à la température de 130 à 140° ou soumise à une torréfaction rapide, pour caraméliser l'amidon. On peut aussi traiter la masse cuite par un acide organique approprié (acide tartrique), pour transformer l'amidon en sucre. Celui-ci est alors également éliminé par la caramélisation.

Avant de cuire le cacao, il convient de le dégraisser. Après l'élimination de l'amidon, on restitue la graisse au produit final en y ajoutant la dissolution de la graisse dans l'éther de pétrole (obtenue dans le dégraissage du cacao) et évaporant le solvant. Il est avantageux d'ajouter de l'albumine au produit, pour lui rendre la faculté de s'émulsionner, qu'il perd à la suite du traitement décrit.

Procédé pour obtenir des margarines brunissant par la cuisson.

Au moyen de céréales convenablement moulues ou de pain, on prépare un extrait à l'huile de sésame, qui est ajouté à la margarine ou aux graisses servant à la fabrication de la margarine. A la place de l'huile de sésame, on peut employer d'autres solvants pour l'extraction.

Procédé pour conserver les poissons dans leur propre graisse. Aktiebolaget Promotor, à Göteborg, Suède. — (Br. allemand 116697, du 2 juin 1899.)

Les poissons gras sont convenablement séchés, jusqu'à ce que leur teneur naturelle en eau soit diminuée de 5 à 6 $^0/_0$, le produit obtenu est scellé dans des boîtes étanches et soumis à la cuisson sous pression.

Procédé pour rendre facilement digestibles le lait de vache et de chèvre. Dungern, à Francfort. — (Br. allemand 116882, du 6 juin 1900.)

Sous l'influence du suc gastrique, le lait de vache fournit de gros coagulums qui résistent beaucoup plus aux sucs digestifs que les légers précipités floconneux du lait maternel et déterminent des troubles digestifs chez les enfants en bas âge. Pour éviter cet inconvénient, le lait de vache ou de chèvre est soumis à l'action du ferment lab et le coagulum obtenu est divisé par des moyens mécaniques.

Procédé pour produire de la margarine. Rheinische Nahrmittel-Actien-Gesellschaft, à Berlin. — (Br. allemand 116792, du 20 juin 1899.)

On sait que l'acidification facile des margarines est due à la décomposition du sucre de lait qui y est introduit avec le lait. En outre, le lait n'est pas toujours exempt de bactéries pathogènes. Pour parer à ces inconvénients, on butyrifie la graisse préalablement stérilisée avec du lait exempt de sucre et préparé artificiellement (?!) en partant de ces éléments.

Procédé et appareil pour conserver des aliments d'origine végétale et animale dans le vide au moyen de l'électricité. Carl Paulitsky et dame Rosa Paulitsky, à Vienne. — (Br. allemand 117667, du 27 février 1900.)

La viande, les légumes, etc., à conserver sont soumis dans le vide à l'action de courants électriques faibles et constants.

Procédé pour préparer des farines de légumineuses faciles à digérer au moyen de la papaïne. Théodore Haller, à Friedrichsdorf. — (Br. allemand 117953, du 6 décembre 1899.)

La farine de légumineux est mélangée à 2 et demi $^0/_0$ environ de papaïne et pétrie avec de l'eau de façon à former une pâte. Celle-ci est abandonnée à l'action du ferment à la température de 38° pendant plusieurs heures. La fermentation est interrompue avant que la pâte ait pris une saveur amère. Pour cela, on l'étend en couches minces et fait sécher. Les croûtes sont de nouveau transformées en farine.

Purification des graisses et huiles alimentaires. H. Schlinck et Cie, à Mannheim. — (Br. anglais 17638, du 31 août 1899.)

On purifie les graisses et huiles alimentaires en saponifiant les acides gras libres au moyen de bases, éliminant les savons et l'albumine précipitée et traitant les corps gras ainsi purifiés par un courant de vapeur surchauffée en présence d'air.

CORPS GRAS. — SAVONS. — HUILES MINÉRALES

Procédé pour transformer en un acide solide l'acide oléique contenu dans les graisses et les huiles. Paul Wunder, à Liegwitz. — (Br. allemand 116695, du 4 mai 1899.)

Ce procédé consiste à soumettre les graisses et huiles, d'origine animale ou végétale, à l'action simultanée de l'acide sulfurique concentré et de la vapeur d'eau surchauffée, à une température voisine de 150°.

Appareil pour décanter les huiles au moyen d'un flotteur. Gustav Macdonald, à Elberfeld. — (Br. allemand 116726, du 2 novembre 1899.)

Le flotteur est combiné avec une capsule dans laquelle l'huile qui surnage est recueillie.

Appareil pour séparer les huiles et graines entraînées par la vapeur d'eau. William James Baeker, à Scarborough, Angleterre. — (Br. allemand 116823, du 1er août 1899.)

Avant d'arriver au condenseur, la vapeur d'eau entre en contact, dans un récipient spécial, avec de l'eau, à laquelle elle abandonne la majeure partie des matières grasses qu'elle entraîne.

Appareil pour la distillation des huiles, des graisses, des acides gras, etc. Maximilian Blumski, à Odessa. — (Br. allemand 116868, du 9 février 1899.)

Dans cet appareil, la vapeur employée pour la distillation est surchauffée avant d'arriver au contact des corps gras à chauffer.

Procédé de traitement des graines de cotonnier. The colton seed oil syndicate, à Londres. — (Br. allemand 118012, du 13 avril 1900.)

Ce procédé consiste à faire passer les graines concassées et pilées par une série de tamis de plus en plus fins.

Purification de l'oléine. H. H. Kaalund, à Aalborg. — (Br. suédois 11958, du 14 août 1899.)

L'oléine, qui s'obtient comme résidu, est purifiée par l'action simultanée de la vapeur surchauffée et d'un courant d'acide carbonique. Celui-ci détruirait les alcaloïdes de putréfaction, et l'on obtiendrait ainsi un produit pur et sans odeur.

Procédé pour la purification de l'huile. H. Beckmann, à Magdebourg. — (Br. allemand 117370, du 14 mars 1900.)

L'huile, traitée comme à l'ordinaire par l'acide sulfurique, est additionnée de carbonate de chaux *avant* d'être lavée à l'eau. Le sulfate de chaux serait ainsi plus facile à éliminer que par le procédé usuel.

CIRES. — RÉSINES. — VERNIS. — CAOUTCHOUC. — CELLULOIDE

Procédé pour obtenir de la cire de Montana au moyen de houille brune bitumineuse. Montanawachsfabrik, à Hambourg. — (Br. allemand 116453, du 10 octobre 1899. Addition au brevet 101373, du 1er juillet 1897.)

A la différence du procédé écrit dans le brevet principal, la houille bitumineuse est soumise, non pas à un traitement réitéré par la vapeur surchauffée à la pression atmosphérique, mais à une seule distillation avec la vapeur surchauffée et dans le vide. A la place de la vapeur surchauffée, on peut employer des gaz indifférents également chauffés — hydrogène, acide carbonique, etc.

Centrifuge pour séparer le caoutchouc contenu dans le latex des plantes à caoutchouc. Société Bapst et Hauret, à Paris. — (Br. allemand 116125, du 2 décembre 1899.)

Ce centrifuge consiste en deux récipients concentriques communiquant entre eux et tournant en sens inverse avec une grande rapidité.

Procédé pour séparer le caoutchouc contenu dans le latex. Société Bapst et Hauret, à Paris. — (Br. allemand 116225, du 19 décembre 1899.)

Pour séparer rapidement le caoutchouc et tuer les ferments contenus dans le latex, on traite celui-ci par un courant de vapeur surchauffée, avec addition éventuelle d'antiseptiques.

Procédé pour régénérer le caoutchouc tendre. Julius Caselmann, à Munich. — (Br. allemand 116913, du 16 mai 1899.)

Le procédé consiste à dévulcaniser le caoutchouc par dissolution dans le phénol ou ses homologues, à la température de 120 à 170° et à le précipiter par un alcali en solution aqueuse ou alcoolique.

Procédé d'extraction du caoutchouc des parties végétales. A. L. Armand, L. Godefroy-Lebeuf, A. B. L. Verneuil et A. M. G. Wehry, à Paris — (Br. allemand 116914, du 21 janvier 1900.)

L'écorce ou autres parties végétales, contenant du caoutchouc, sont pilées ou écrasées sous l'eau, de façon à ce que les fibres ligneuses puissent être entraînées par un courant d'eau, et que le caoutchouc se coagule sans retenir beaucoup de débris ligneux. On purifie ensuite le caoutchouc par un traitement à l'eau bouillante.

Procédé pour conserver les tableaux à l'huile. Eugène Boss, à Koenigsberg. — (Br. allemand 117462, du 17 septembre 1899.)

Les dos des tableaux sont enduits d'un mélange de cire ou de cérésine, de vaseline et de paraffine.

Substitution de la naphtaline au camphre dans la fabrication du celluloïde. Société générale pour la fabrication des matières plastiques, à Paris. — (Br. allemand 117542, du 29 juin 1899.)

Dans le mélange de nitrocellulose et de camphre, employé pour la fabrication du celluloïde, le camphre peut être remplacé par la naphtaline.

Procédé pour obtenir des masses ressemblant au caoutchouc au moyen de produits végétaux oléagineux. M. Barwinkel, à Hambourg. — (Br. allemand 117750, du 28 septembre 1899.)

Des graines oléagineuses concassées, des gâteaux oléagineux, etc., sont oxydés, dans un tambour tournant et chauffé, par des oxydes métalliques, seuls ou en présence d'air. Les produits oléagineux peuvent être additionnés de résines ou d'huiles de résine.

Procédé pour préparer un vernis résistant à l'action de l'eau et des acides. Ludwig Krohn, à Berlin. — (Br. allemand 117803, du 19 novembre 1899.)

On fait fondre, à une température aussi basse que possible, du caoutchouc bien sec avec de la résine de sapin déshydratée, on incorpore au mélange fondu de l'oxyde de zinc et on y ajoute du vernis de colophane.

Production d'une masse pouvant remplacer le celluloïde, etc. J. E. Thornton, Altringham et C. F. Seymoure Vothwell, à Manchester. — (Br. allemand 117878, du 22 août 1899.)

Les sels d'alumine ou de zinc des acides gras sont traités par des solvants volatils, et la masse obtenue est séchée. Cette masse fournirait des membranes ou pellicules transparentes.

Procédé pour obtenir des masses ressemblant au celluloïde. Zühl et Eisenmann, à Berlin. — (Br. allemand 118052, du 15 avril 1900.)

Le camphre employé dans la fabrication du celluloïde est remplacé, entièrement ou en partie, par de l'acétate de naphtyle α ou β.

Produits pouvant remplacer le caoutchouc. W. J. Cordner, à Londres. — (Br. anglais 20934, du 19 octobre 1899.)

Une masse possédant toutes les propriétés du caoutchouc peut être obtenue au moyen de latex de Tabernae montana grassa et de fibres de Rhea.

Les fibres sont séchées et mélangées avec 72 à 80 % de latex et le mélange est comprimé par des rouleaux à la température de 120° F. Il est ensuite exposé dans des fours à des températures pouvant aller jusqu'à 360° F. (182° C.) pendant deux heures, et de nouveau soumis aux rouleaux chauds, en même temps qu'il est additionné de 5 à 8 % de soufre, de borate de manganèse, de permanganate de potasse ou de tout autre oxydant.

Au bout de 48 heures, la masse est soumise pendant 2 à 3 heures à l'action de la vapeur sous pression.

Matière ressemblant au caoutchouc. C. N. R. Steenstrup, à Copenhague. — (Br. danois 3645, du 30 janvier 1900.)

Des déchets de caoutchouc sont dissous dans 4 à 12 parties d'huile (de lin) ou de résidus huileux. Après dépôt, la solution décantée est additionnée d'oxyde de plomb et évaporée jusqu'à formation d'une masse poisseuse.

Caoutchouc synthétique. L. D. Brandeis, à Boston. — (Br. américain 667191. — 6 février 1900. — 5 février 1901.)

On traite à chaud les fibres de Rhea par le latex de la *Tabernaemontana crassa*.

CUIRS. — PEAUX. — TANNERIE. — COLLE. — GÉLATINE. — ALBUMINE

Appareil pour le traitement des cuirs et des peaux. John Frederic Johnes, à Wandsworth, et Edward Seymour Clegg, à South Kensington, Angleterre. — (Br. allemand 114842, du 6 août 1899.)

Cet appareil a pour but d'empêcher le contact entre les peaux rangées l'une à côté de l'autre, ainsi que le dépôt des parties lourdes sur celles-ci. A cet effet, les peaux sont rangées dans une cuve munie d'ouvertures, pratiquées sur les côtés opposés et placée dans une cuve plus grande. Le liquide, dont la circulation est assurée par un propulseur, entre par un côté de la cuve et ressort par l'autre.

Procédé pour le tannage continu en tambour fermé avec augmentation de la concentration du liquide et diminution de la quantité d'oxygène dans le tambour. Hermann Schmidt, à Hambourg. — (Br. allemand 115049, du 25 décembre 1897.)

Le procédé utilise une série de plusieurs tambours tournants et fermés, les peaux sont exposées dans ces tambours à l'action de liquides de plus en plus concentrés et d'une atmosphère de moins en moins riche en oxygène. Cet arrangement aurait pour résultat de diminuer la formation d'anhydrides de tannin (?).

Procédé de préparation de composés gélatinés insipides contenant du brome et du tannin. Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, à Berlin. — (Br. allemand 116645, du 17 janvier 1900.)

On fait agir du brome sur une solution alcoolique de tannin, on étend d'eau le produit de la réaction

et on y ajoute une solution étendue de gélatine. Le précipité formé est lavé et séché. Le procédé peut être varié dans des limites très larges. Les produits obtenus sont insipides et inodores et résistent à l'action du suc gastrique.

Procédé pour préparer des produits gélatinés insolubles. Chemische fabrik auf actien (vorm. E. Schering), à Berlin. — (Br. allemand 116446, du 15 mars 1895. Addition au brevet 104365, du 27 février 1899.)

Pour rendre la gélatine insoluble, le nouveau procédé substitue à l'aldéhyde formique, dont l'emploi dans ce but a été breveté antérieurement, d'autres aldéhydes : aldéhyde acétique, acroléine, etc (1).

Procédé pour préparer de la gélatine insoluble. Chemische fabrik auf actien (vorm. E. Schering), à Berlin. — (Br. allemand 116800, du 15 mars 1895. Addition au brevet 91505, du 29 août 1893.)

Pour préparer des plaques ou feuilles de gélatine insolubles ou peu solubles dans l'eau chaude, on procède comme il a été décrit dans les brevets 91505 et 95270, mais en substituant à l'aldéhyde formique d'autres aldéhydes, par exemple, l'aldéhyde acétique, l'acroléine, etc. On peut, soit submerger dans la solution d'aldéhyde les feuilles de gélatine déjà faite, soit traiter la gélatine par un aldéhyde et la faire sécher en couche mince.

Procédé de préparation de composés gélatinés insipides, contenant de l'iode et du tannin. Actien gesellschaft für anilin fabrikation, à Berlin. — (Br. allemand 116659, du 30 juin 1899.)

On mélange une solution alcoolique d'iode et une solution aqueuse de tannin, ou de la teinture d'iode et du tannin solide, ou encore de l'iode et du tannin en solution aqueuse et l'on précipite la solution iodotannique par une solution de gélatine. Le produit de réaction est séché et réduit en poudre. Il est brun et insipide.

Procédé pour le tannage des peaux et des cuirs. Emile Martens, à Providence, Etats-Unis. — (Br. allemand 116725, du 27 août 1899).

Les peaux à tanner sont introduites dans un récipient contenant un ou plusieurs oxydes, hydrates ou carbonates métalliques ou un mélange de ces corps tenu en solution au moyen d'acide carbonique sous pression.

Procédé pour le tannage et la teinture simultanée des peaux de veaux, de moutons, etc., au moyen d'extraits de bois tinctorial. Fritz Kornacher, à Francfort. — (Br. allemand 117728, du 1er mars 1900.)

Les peaux, épilées et épurées comme à l'ordinaire, sont introduites dans un liquide contenant de l'extrait de bois tinctorial, de l'alun et du sel marin et remuées jusqu'à ce qu'elles soient complètement teintes et en même temps tannées. Il convient de chauffer le liquide tannant.

Production d'une masse pour le traitement du cuir. D. Marcus. — (Privilège russe 3265, du 12 mai 1898.)

Le jus de sumach japonais (Rhus verosicifera) est mélangé avec une masse visqueuse et semi liquide qui s'obtient en faisant chauffer de la gomme ou du gutta-percha avec du soufre, en présence ou en l'absence de silicate de magnésie. Masse brillante, élastique et flexible.

Teinture et tannage des peaux et cuirs. Wartenberger, à Altona. — (Br. anglais 18755, du 16 septembre 1899.)

Les peaux, préparées comme à l'ordinaire, sont immergées dans une solution étendue d'acide picrique additionnée d'une matière colorante. Les peaux sont ensuite rincées dans une solution contenant de l'hyposulfite de soude et de l'acide chlorhydrique, lavées à l'eau et tannées.

ÉPURATION ET UTILISATION DE RÉSIDUS INDUSTRIELS

Procédé pour extraire les corps gras et les huiles des eaux résiduelles. Julius Schwager, à Berlin. Addition au brevet allemand 115744, du 26 septembre 1899.)

Avant d'être filtrées sur du charbon bitumineux, d'après le procédé décrit dans le brevet principal, les eaux sont traitées par des alcalis en vue de fixer les acides gras qu'elles contiennent.

Procédé et appareil pour utiliser les résidus de réduction des minerais de fer dans les hauts-fourneaux. Hermann Hartenstein, à Bellaire, Ohio, et George Weber, à Chicago. — (Br. allemand 116849, du 5 janvier 1898.)

On utilise les scories de hauts-fourneaux pour la fabrication de carbures de silicium, de calcium ou d'aluminium, en les mélangeant dans un convertisseur avec de la poussière de charbon amenée par un gaz réducteur et soumettant le mélange à la chaleur du courant électrique.

L'appareil employé dans ce procédé se compose d'un convertisseur tournant, divisé en trois compartiments. Les scories mélangées dans un de ces compartiments avec de la poussière de charbon, subissent, dans l'autre, l'action du courant électrique.

Procédé pour la purification biologique des eaux résiduelles. Maison Carl Pieper, à Berlin. — (Br. allemand 117272, du 20 février 1900.)

Le procédé consiste à favoriser la nitrification de l'azote des matières organiques contenues dans les eaux résiduelles par l'adduction d'oxygène. A cet effet, la masse filtrante est traitée par l'oxyde de manganèse ou autre substance minérale susceptible de transporter l'oxygène atmosphérique sur la matière à oxyder.

---

(1) Ce procédé semble faire pouble emploi avec le précédent.

Procédé pour rendre facile à filtrer le dépôt boueux qui se forme lors de la purification des eaux sales au moyen de sulfate d'aluminium et de chaux. Maison A. L. G. Dehne, à Halle. — (Br. allemand 117695, du 3 décembre 1899.)

Après décantation de l'eau claire, le dépôt est de nouveau traité par de petites quantités de sulfate d'alumine et de chaux et alors seulement envoyé dans les filtres-presses. On obtient, de cette manière, des gâteaux solides, qui se laissent facilement détacher des toiles des filtres et qui peuvent être employés pour la fabrication des engrais.

Procédé pour purifier et utiliser les eaux sales, ménagères et industrielles. Alexandre Baeyer, à Brünn, et Hugo Herzfelder, à Vienne. — (Br. allemaud 117151, du 6 mai 1899.)

Les eaux sales sont additionnées de chaux, de charbon et de poudre de zinc. Les impuretés organiques seraient réduites et deviendraient susceptibles d'être retenues par le charbon. Le dépôt formé est séparé par le filtre-presse et soumis à la distillation sèche. Les produits obtenus — ammoniaque, gaz d'éclairage et goudron — peuvent être purifiés et utilisés industriellement, tandis que le résidu est employé pour purifier une nouvelle quantité d'eau sale.

ENGRAIS. — AMENDEMENTS. — AGRICULTURE

Procédé pour obtenir un engrais riche en acide phosphorique en même temps que du fer brut contenant du phosphore. A. J. L. af Forselles, à Christiania. — (Br. allemand 115787, du 18 avril 1899.)

Dans un haut-fourneau, on fait fondre de l'apatite, de la phosphorite ou tout autre minerai phosphoré, avec du charbon, un fondant approprié et des débris de fer ou d'acier. En descendant le haut-fourneau, le fer se combine graduellement au carbone et au phosphore pour former un fer brut phosphoré, qui se prête au traitement par le procédé basique Bessemer ou Martin. La scorie, très riche en phosphore, constitue un bon engrais.

Procédé de fabrication d'engrais à action lente au moyen de sels aisément solubles. Carl Roth, à Berlin. — (Br. allemand 116592, du 21 novembre 1899.)

Les engrais aisément solubles — nitrate de soude, sels de soude, de potasse, d'ammoniaque ou de magnésie — sont couverts d'un enduit protecteur, formé par du silicate ou du résinate de chaux. A cet effet, les engrais sont traités successivement par une solution de silicate de soude et par de la chaux éteinte ou de la chaux hydraulique, du ciment, du carbonate ou du phosphate basique de chaux ; on peut aussi les additionner de résine fondue et de matériaux contenant de la chaux, comme les phosphates Thomas. L'enduit protecteur ainsi produit se comporte comme une membrane poreuse qui n'est transversée que très lentement par les solutions, alors même que les engrais sont entourés d'eau dans le sol. L'inventeur donne une longue série d'exemples, basés sur des expériences de laboratoire, pour expliquer son invention.

Procédé pour fabriquer un engrais artificiel au moyen de balayures de voie publique, de détritus de ménage et d'acide sulfurique. Jacob Messinger, à Ladenburg, Bâle. — (Br. allemand 117369, du 20 octobre 1899.)

Les détritus sont additionnés d'acide sulfurique, de façon à former une bouillie épaisse, la bouillie est passée par les tamis, abandonnée à elle-même pendant quelques jours, intimement mélangée avec du gypse et la masse solide obtenue est moulue.

Engrais artificiels. P. Hellström, à Lulea. — (Br. suédois 11838, du 1er novembre 1899.)

Le procédé consiste à calciner de l'apatite ou tout autre phosphate minéral avec un ou plusieurs sels halogénés de métaux alcalins dans un courant d'air surchauffé. On obtient ainsi un produit qui constitue un bon engrais.

PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL ET DIVERS

Obtention de l'éther quininephosphorique tertiaire (phosphorylquinine). Vereinigte Chininfabriken, à Francfort. — (Br. allemand 115920, du 27 juillet 1899.)

On connait depuis longtemps l'action de l'oxychlorure de phosphore ou du pentachlorure de phosphore sur les chlorhydrates des bases de la quinine. Mais, jusqu'ici, cette méthode n'a fourni que des chlorures de ces bases — chlorure de quinine, chlorure de cinquonine, chlorure de cinquonidine. Mais, si l'on fait agir l'oxychlorure de phosphore sur la base elle-même, en substance ou dissoute dans un liquide approprié, il se forme de la phosphorylquinine, c'est-à-dire l'éther quininephosphorique :

$$6\,C^{20}H^{24}Az^2O^2 + POCl^3 = 3\,(C^{20}H^{23}Az^2O^2)^3.\,PO + 3\,C^{20}H^{24}Az^2O^2HCl.$$

Le nouveau produit est destiné à l'usage médical.

Procédé de préparation de pyrrolines au moyen de pyrrols. Ludwig Knorr et Paul Rabes, à Iéna. — (Br. allemand 116335, du 20 avril 1900.)

Contrairement à la manière de voir de Ciamician et Dennsledt [1], la réduction des pyrrols en pyrrolines peut être effectuée en présence d'acides minéraux, par exemple, par le zinc et l'acide chlorhydrique, le fer et l'acide chlorhydrique, l'étain et l'acide chlorhydrique, l'aluminium et l'acide chlorhydrique, ou par le zinc et l'acide sulfurique, etc. Mais, pour cela, il est nécessaire de parer, par un choix approprié de conditions de travail, à la tendance que manifestent les pyrrols à se résinifier.

---

(1) *Berichte*, t. XV, p. 1831.

Cette méthode de réduction est plus rapide, donne de meilleurs rendements et peut être employée avec succès même dans les cas où la poudre de zinc et l'acide acétique n'exercent aucune action.

Pour éviter la résinification des pyrrols, on laisse tomber goutte à goutte le pyrrol à réduire dans le mélange réducteur (acide et métal), refroidi en agitant vivement, de façon à ce que le pyrrol se trouve constamment en présence d'un grand excès d'agent réducteur et que la réduction soit assez rapide pour s'opposer à l'action résinifiante de l'acide minéral.

On peut aussi laisser tomber goutte à goutte l'acide minéral dans un mélange de pyrrol, de poudre de zinc et d'eau. Suivant la nature du pyrrol, c'est l'une ou l'autre méthode qui donne des meilleurs résultats.

C'est ainsi que, pour la réduction du pyrrol lui-même, qui est encore plus sensible à l'action des acides minéraux que ses homologues, la première méthode est préférable, tandis que la seconde méthode sera employée, avec avantage, pour les pyrrols homologues.

Les pyrrolines obtenus suivant ce procédé auraient une valeur thérapeutique.

Procédé de préparation d'un savon mercuriel antiseptique. Dr DE RAD, à Augsburg. — (Br. allemand 116255, du 30 novembre 1897.)

Cette invention a pour objet la préparation d'un savon mercuriel qui renferme le métal à l'état soluble et qui exerce une action médicatrice sur la peau malade, tout en n'étant pas toxique. On utilise, à cet effet, les albuminates de mercure préparés par le procédé décrit dans le brevet 100874. Ces albuminates sont ajoutés aux lessives alcalines employées pour la saponification.

Procédé pour préparer des corps gras et des huiles antiseptiques. Thomas George FENNOR HESKETH, à Eastern Reston, Angleterre. — (Br. allemand 116310, du 21 octobre 1898.)

Les huiles et le corps gras fournissent, avec l'aldéhyde formique, des produits de condensation. C'est ainsi que la combinaison d'aldéhyde formique et de graisse de laine fond à une température plus élevée que la graisse de laine pure et dégage à chaud l'odeur de l'aldéhyde formique. Ce produit, désigné sous le nom de *lanoforme*, exercerait une action bienfaisante sur la peau.

Procédé pour purifier l'extrait de saponine de l'écorce de quillaja. FABRIK CHEMISCHER PRAEPARATE DU Dr Richard STAHMER, à Hambourg. — (Br. allemand 116571, du 8 mai 1900.)

Les matières albuminoïdes et les matières colorantes, contenues dans la solution de saponine, sont précipitées par l'aldéhyde formique. On peut aussi immobiliser ces matières dans l'écorce par l'action de l'eau bouillante. Pour précipiter la chaux et accélérer le filtrage, on ajoute à la solution une petite quantité d'acide sulfurique.

Procédé de préparation de l'acide morphoxylacétique. KNOLL et Cie, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 116806, du 28 septembre 1899.)

En faisant agir l'acide chloracétique sur les dérivés alcalins de la morphine, on obtient de l'acide morphoxylacétique répondant à la formule $C^{17}H^{18}AzO^3CH^2COOH$. Comme la morphine elle-même, le nouveau dérivé exerce sur le système une influence narcotique, mais il est à peu près cinquante fois moins toxique et semble pouvoir être utilisé en thérapeutique.

Procédé pour préparer des matières albuminoïdes fluorées. PHARMACEUTISCHE INSTITUT, Ludwig Wilhelm GAUS, à Francfort. — (Br. allemand 116881, du 22 janvier 1898.)

Pour obtenir des matières albuminoïdes (albumines, albuminates, albumoses, peptone, nucléines, gélatine et leurs dérivés) fluorées, on décompose de l'acide fluorhydrique et des fluorures par le courant électrique et entoure de la solution de matière à fluorer l'électrode, à laquelle se dégage le fluor. Le fluor entre en combinaison avec la matière albuminoïde avec formation de grandes quantités d'acide fluorhydrique et de trace d'albumine fluorée. L'acide fluorhydrique formé se décompose de nouveau sous l'action du courant, il y a de nouveau formation d'une petite quantité d'albumine fluorée, et ainsi de suite, jusqu'à ce que le produit de la réaction se soit suffisamment enrichi de fluor. On neutralise alors l'acide fluorhydrique en excès, filtre, précipite la matière albuminoïde par un acide et purifie comme à l'ordinaire. Pour isoler le produit à l'état tout à fait pur, on le précipite éventuellement par l'alcool ou l'acétone.

Le nouveau produit est destiné à l'usage médical.

Préparation de nitrophénols à l'aide d'hydrocarbures nitrés. Alfred WOHL, à Charlottenburg. — (Br. allemand 116790, du 8 juillet 1899.)

En faisant agir des alcalis, notamment de la potasse caustique, à l'état sec et finement pulvérisée et à la température ordinaire ou peu élevée, sur les dérivés nitrés aromatiques, on obtient principalement des produits d'oxydation. Pour modérer la réaction, il convient, s'il y a lieu, de remplacer la potasse caustique entièrement ou en partie par la soude caustique, ou même d'ajouter de la chaux aux alcalis. Les produits de la réaction sont des dérivés alcalins de phénols nitrés. C'est ainsi que du nitrobenzol fournit du nitrophénol.

Procédé pour la préparation de dérivés bismuthiques des matières albuminoïdes. KALLE et Cie, à Biebrich. — (Br. allemand 117269, du 20 mai 1899.)

Les produits à base de bismuth et de matières albuminoïdes, actuellement en usage, renferment du bismuth à l'état faiblement combiné : ils sont dédoublés par les acides étendus, noircis par les sulfures alcalins et possèdent une saveur repoussante. Le produit préconisé dans ce brevet est exempt de tous ces défauts et s'obtient en faisant agir sur des matières albuminoïdes du nitrate de bismuth dissous, soit dans l'acide nitrique, soit dans une solution de sel marin et chauffant pendant un certain temps le mélange après la coagulation de l'albumine. Le bismuth est combiné à l'albumine à l'état d'oxychlorure ou à l'état de sous-nitrate, suivant qu'il a été dissous dans une solution de sel marin ou dans l'acide nitrique.

Procédé pour la préparation de la tropinone au moyen de tropine ou de pseudotropine. E. Merk, à Darmstadt. — (Br. allemand 117628, du 28 novembre 1899. Addition au brevet 89597, du 2 février 1896).

L'oxydation de la tropine ou de la pseudotropine par le permanganate de potasse n'a été effectué jusqu'ici qu'en solution alcaline et a conduit à des composés autres que la tropinone. Mais, d'après l'inventeur, on arrive facilement à la tropinone en oxydant la tropine ou la pseudotropine par le permanganate en solution acide et à une température qui ne dépasse pas 10°.

Procédé pour la préparation de la tropine au moyen de tropinone ou de pseudotropine. E. Merck, à Darmstadt. — (Br. allemand 117629, du 28 novembre 1899. Addition au brevet 89597, du 2 février 1896.)

On peut obtenir de la tropinone par l'oxydation de la tropine ou de la pseudotropine, au moyen de peroxyde de plomb en solution acide en opérant à la ta température de 60 à 70°.

Procédé pour la préparation de la tropinone au moyen de tropine ou de pseudotropine. E. Merck, à Darmstadt. — (Br. allemand 117630, du 28 novembre 1899. Addition au brevet 89597, du 2 février 1896.)

En faisant agir du ferricyanure de potassium en solution alcaline, sur une solution étendue de tropine ou de pseudotropine à une chaleur douce, on obtient de la tropinone.

Procédé de préparation d'une chloroxyquinoline iodée. Hasler chemische fabrik, à Bâle. — (Br. allemand 117767, du 12 septembre 1899.)

Pour obtenir ce dérivé, on traite par l'iodure de potassium et les hypochlorites, ou l'iodure de potassium ioduré, un sel alcalin en solution aqueuse de la chlor-5-oxy-8-quinoléine. Le nouveau produit est un antiseptique doux et n'irritant pas les plaies.

Procédé de préparation de sels mercuriques, argentiques et ferriques solubles de l'acide nucléique de levure. Carl Schwickerath, à Detroit, Etat-Unis. — (Br. allemand 118050, du 8 avril 1899.)

L'acide nucléique de levure, débarrassé des substances mucilagineuses qui l'accompagnent, est traité en solution aqueuse par une solution d'un sel de mercure, d'argent ou de fer. On a soin de neutraliser l'acide mis en liberté. Les dérivés formés sont précipités par l'alcool. Ils sont solubles dans l'eau, surtout le sel argentique.

Procédé de préparation de l'éther chlorocarbonique de la quinine et de la cinquonidine. Vereinigte chinin-fabriken Zimmer et Cie, à Francfort. — (Br. allemand 118122, du 9 novembre 1699. Addition au brevet 90848, du 29 octobre 1895.)

Les éthers chlorocarboniques de la quinine et de la cinquonidine peuvent aussi être obtenus au moyen des sels anhydres des alcaloïdes du quinquinone, par exemple, au moyen des sulfates ou des chlorhydrates.

Purification de l'ichthyol. Knoll et Cie, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 118452, du 28 février 1899.)

Pour débarrasser l'ichthyol des huiles qui lui donnent une odeur désagréable, on le traite en solution aqueuse et sous pression réduite par la vapeur surchauffée.

Désinfection au moyen de l'aldéhyde formique. Chemische fabrik auf actien (vorm. schering), à Berlin. — (Br. allemand 117978, du 30 décembre 1899. Addition au brevet 107244, du 20 novembre 1898.)

Pour éviter la décomposition de l'aldéhyde formique par la chaux, celle-ci est remplacée par des acides dans le mélange désinfectant décrit dans le brevet 107244.

Nouveaux antiseptiques. G. L. Schaefer, à New-York. — (Br. anglais 21747, du 31 octobre 1899.)

Ces nouveaux antiseptiques sont constités par des sels métalliques — bismuth, strontium, lithium, etc., — des acides sulfonés des phénols — gaïacol-β-naphtol, etc. On les prépare en faisant dissoudre les phénols dans de l'acide sulfurique concentré en excès, épuisant les phénols en excès par la benzine et éliminant l'acide sulfurique en excès au moyen d'un sel de calcium ou de baryum. Les acides sulfonés finalement transformés en sels métalliques.

Procédé pour purifier les produits de distillation des baumes contenant de l'acide benzoïque et de l'éther cinnamique. Gebr. Evers, à Dusseldorf. — (Br. allemand 117626, du 26 mai 1899.)

Pour purifier les produits de distillation des baumes — storax ou baume de Pérou — on ajoute à ceux-ci 5 % d'oxyde de plomb ou tout autre oxyde, hydrate ou carbonate de métal lourd et on fait chauffer le mélange avec une petite quantité d'eau, à une température qui ne dépasse pas 50°. Le produit de la réaction est exprimé et épuisé par un dissolvant approprié.

PHOTOGRAPHIE. — GRAVURE. — REPRODUCTIONS

Procédé pour obtenir des photographies en couleur par le développement superposé de trois images monochromes. Gustave Selle, à Brandebourg. — (Br. allemand 117134, du 20 août 1898.)

Sur un papier de collodion, on tire d'abord une épreuve non colorée, d'un négatif monochrome, au moyen de gélatine chromatée, on cope et l'on traite par une matière colorante tirant sur mordant et donnant, avec l'oxyde de chrome de la gélatine, une couleur jaune. L'image ainsi obtenue est de nou-

veau enduite de gélatine chromatée, recopiée et les parties rouges et bleues sont reproduites d'une manière analogue à l'aide de colorants appropriés.

Procédé photographique d'impression polychrome. C. Albert, à Munich. — (Br. allemand 116538, du 5 juillet 1898.)

On sait que les planches monochromes du procédé photographique usuel d'impression en trois couleurs, s'obtiennent comme copies positives de négatifs recueillis à l'aide d'écrans de couleurs complémentaires. C'est ainsi, par exemple, que la planche monochrome pour rouge pourpre est la copie positive d'une image recueillie derrière un écran vert. Au point de vue théorique, les rayons purement verts doivent agir sur l'image recueillie derrière un écran vert d'une manière aussi prononcée que les rayons blancs.

Mais, en réalité, les rayons blancs agissent, malgré l'écran, d'une manière plus énergique que les rayons verts, de telle sorte que lorsque les parties blanches du négatif, qui correspondent aux parties blanches de l'original, ont déjà été complètement couvertes, les parties vertes restent encore en retard. Il en résulte que dans la planche — copie positive — les parties correspondant aux parties vertes ne sont pas franches de couleur, et que le vert y est mélangé de rouge.

Il est évident que cet inconvénient ne peut être évité qu'en renforçant artificiellement sur le négatif toutes les parties qui correspondent au vert ou affaiblissant celles qui correspondent au blanc. La retouche ne réaliserait que très difficilement ce but. L'invention décrite dans ce brevet indique un moyen d'y arriver par voie mécanique. En effet, si l'on recueille une deuxième image derrière un écran de couleur complémentaire — c'est-à-dire d'un écran rouge, dans le cas qui nous occupe — les couleurs de l'échelle noir-blanc sont rendues sur celle-ci exactement comme sur la première image, avec cette différence que les parties vertes de l'original restent libres, tandis que les parties rouges sont complètement couvertes. Un dispositif obtenu à l'aide de ce deuxième négatif reproduit l'échelle noir-blanc en sens inverse relativement au premier négatif, les parties vertes sont pleines, les parties rouges n'existent pas. Si l'on combine maintenant ce dispositif avec le premier négatif, les parties des échelles noir-blanc (positif et négatif) se complètent mutuellement pour donner du noir, les parties correspondant au vert se renforcent jusqu'à se couvrir et les parties correspondant au rouge restent libres. Par conséquent, une planche obtenue comme copie positive à l'aide de cette combinaison ne tirera ni les parties blanches, ni les parties vertes, mais bien les parties rouges. Mais, de même que les deux autres planches, elle ne reproduit pas non plus les parties noires, de sorte que, en impression, on a des parties blanches à la place des parties noires. La correction introduit donc, en ce qui concerne l'échelle noir-blanc, et les nuances en général, une erreur qui, cependant, peut être corrigée à l'aide d'une planche à ombres spéciale.

Le procédé peut être diversement modifié. C'est ainsi qu'au lieu de préparer un négatif à l'aide d'un écran à rouge, on peut simplement combiner des négatifs recueillis derrière des écrans orangé et violet.

Papier négatif avec couche pouvant être enlevée à sec. Oswald Moh, à Goerlitz. — (Br. allemand 117310, du 11 octobre 1898).

On couvre un papier d'une couche de caoutchouc, d'une couche de collodion et, enfin, d'une couche de gélatino-bromure, de façon à ce que le grain naturel du papier soit reproduit sur la pellicule. Des papiers préparés de la même manière, mais sans argent, peuvent servir à renforcer l'image. A cet effet, on presse les deux pellicules l'une contre l'autre et on enlève le papier.

Procédé pour la préparation d'un affaiblisseur photographique pouvant être conservé à l'état de poudre. Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, à Berlin. — (Br. allemand 117673, du 27 avril 1900.)

Cet affaiblisseur se compose d'oxalate ferripotassique pulvérisé et d'hypophosphite de soude déshydraté et également pulvérisé.

Procédé pour obtenir des images photographiques à la gélatine au moyen d'images au manganèse. Thomas Manly, à Londres. — (Br. allemand 117829, du 29 octobre 1898.)

Si l'on met en contact une image photographique, dont les nuances sont formées par des sels de manganèse correspondant à divers degrés d'oxydation, avec une couche de gélatine, celle-ci est durcie dans une proportion qui correspond à la teneur en oxygène des composés de manganèse.

On peut obtenir, par exemple, des reproductions coloriées en traitant la gélatine par des pigments et éliminant par lavage les parties non durcies. Il convient de passer l'image manganique et la couche de gélatine au bain d'acide acétique contenant des substances réductrices.

Procédé photomécanique pour l'obtention de reliefs. Carl Pietzner, à Vienne. — (Br. allemand 117765, du 12 janvier 1899.)

Voir le brevet original.

Procédé de préparation de mélanges gélatinochromés particulièrement sensibles. Carl Pietzner, à Vienne. — (Br. allemand 117530, du 3 avril 1900.)

La gélatine chromée est traitée par du nitrate d'argent (éventuellement par des bromures), acidulée, chauffée pendant longtemps et rapidement refroidie après addition d'alcool absolu.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis

TEINTURE. — APPRETS. — IMPRESSION. — PAPIERS PEINTS

Procédé d'impression à l'indigo, par Kalle et Cº, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 301134. — 11 juin 1900. — 26 septembre.)

Objet du brevet. — Modification du procédé Schlieper Baum consistant à imprimer la cotonnade apprêtée du glucose avec la couleur d'impression à l'indigo fortement alcaline et en vaporisant ensuite à l'abri de l'air, après séchage, avec de la vapeur sèche à une température au moins supérieure à 104° C., mais dépendant du ton que l'on désire donner. La durée du vaporisage n'a aucune influence spéciale sur le résultat de l'impression.

Description. — *Bleu clair sur blanc.* — Introduire en agitant 50 grammes de pâte de sel d'indigo à 50 °/₀ dans 400 grammes d'épaississant de gomme anglaise (3 : 2), puis ajouter graduellement 550 grammes d'une lessive de soude à 40° Bé. Température du vaporisage 110° C., durée 20 minutes.

Rouge : 680 grammes d'épaississant amidon acide, 75 grammes d'alizarine S X, 100 grammes de sulfocyanure d'aluminium à 12° Bé, 35 grammes d'acétate de chaux à 13° Bé, 25 grammes d'huile d'olive, 20 grammes d'oxalate d'étain à 12° Bé, 65 grammes d'eau ; imprimer sur étoffe huilée. Température de vaporisage 109° C., durée une heure et demie.

Violet : 440 grammes d'épaississant amidon acide, 200 grammes de pâte gallo-cyanure à 20 °/₀, 100 grammes huile pour rouge, 40 grammes d'acétate de chrome à + 4° Bé. 20 parties de prussiate jaune, 200 parties d'eau.

Système d'imperméabilisation des tissus, par Serkowski, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 301184. — 12 juin 1900. — 26 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Emploi de deux solutions séparées : l'une contenant de la lanoline et l'autre de la gutta, pour imperméabiliser les tissus.

Description. — 1° 100 parties de benzène, 5 à 25 de talc, 54-25 de lanoline ; 2° 100 parties de benzène, 5 à 25 parties de gutta. Imprégner à chaud avec nº 1, puis saupoudrer de talc le tissu, exprimer et sécher, ensuite on passe dans le nº 2.

Nouveau procédé de fabrication du linoleum, par Ammundsen, Rasmusen et Hrüel, rep. par Danzer. — (Br. 301412. — 17 mai 1900. — 4 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger de l'huile végétale et de la résine, puis à ajouter du caséinate de calcium avec excès de chaux, malaxer, ajouter de la poudre de liège, etc., étendre la pâte et sécher ; on peut oxyder le mélange d'huile et de résine avec 3 parties d'acide nitrique pour 100 parties du mélange oléo-résineux.

Nouvelle composition pour rendre imperméables, les étoffes et autres applications analogues, par Heuther, rep. par Mennons et Thierry. — (Br. 301497. — 22 juin 1900. — 5 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer un mélange de blanc de zinc ou de plomb, de cire et de térébenthine.

Description. — On prend blanc de zinc ou de plomb, 900 parties ; cire naturelle, 450 parties ; térébenthine, deux litres.

Procédé pour teindre la laine au moyen de colorants soufrés réductibles, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 301740. — 29 juin 1900. — 11 octobre 1900).

Objet du brevet. — Procédé consistant à réduire en solution alcaline les couleurs sulfurées immédiates par hydrosulfite et teindre avec le liquide ainsi réduit.

Description. — *Exemple* : 100 grammes de noir immédiat, 3 litres d'eau chaude sont additionnés de 50 grammes de sulfure de sodium et 50 grammes de lessive de soude à 40° Bé. Chauffer à 50-60° C., ajouter 6 litres d'hydrosulfite à 16° Bé. puis plonger la laine dans le bain incolore pendant 20 minutes, la sortir ; et elle s'oxyde en prenant une teinte noir bleu.

Procédé pour le traitement électro-galvanique des tissus dans le but de les rendre imperméables, par Société de Mestral. — (Br. 301263. — 17 juillet 1900. — 20 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprégner complètement les tissus d'une solution d'un sel métallique, capable de céder à l'électrolyse un oxyde insoluble, puis à placer le tissu imbibé entre des électrodes non oxydables et à le faire traverser par un courant électrique en produisant un courant qui précipite l'oxyde insoluble sur le tissu dont les interstices se trouvent ainsi obstrués, ce qui le rend imperméable.

Nouveau procédé de teinture à l'aide de colorants sulfurés, par Farben Fabriken, vormals Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 302338. — 19 juillet 1900. — 21 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner le bain de teinture de sulfhydrates alcalins ou alcalino-terreux.

Description. — *Exemple* : Dissoudre 20 kilogrammes de noir catigène dans 50 litres d'eau chaude après y avoir ajouté 50 litres d'une solution à 50 °/₀ de sulfhydrate de sodium. On verse cette solution du colorant dans le bain de teinture bouillant, renfermant 1 000 litres d'eau et 8 kilogrammes de soude calcinée, et, finalement, on ajoute 50 kilogrammes de sel marin. On entre toujours au bouillon 100 kilogrammes de filés de coton, et, on arrête la vapeur, on travaille la marchandise pendant une heure, puis on exprime et lave à froid.

Procédé pour donner le lustre de la soie au coton américain ou court en fils ou en tissus, par Reschmann et Lagerquist, rep. par Lavoin et Mosès. — (Br. 302887. — 9 août 1900. — 16 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le coton qui a été soumis à l'ébullition dans une lessive concentrée, alcaline, pour le gonfler à l'état de tension à une solution alcaline de soude caustique concentrée fortement saturée de cuivre ammoniacal ; puis à laver pour enlever la couleur bleue.

FILATURE

Produit nouveau dit : soie artificielle, propre à la fabrication des fils, par Duquesnoy, rep. par Chassevent. — (Br. 300191. — 10 mai 1900. — 30 août 1900.)

Objet du brevet. — Solution de cellulose nitrique dans l'acétone, l'acide acétique et l'alcool amylique.

BOISSONS. — VIN. — ALCOOL. — VINAIGRE. — ÉTHER

Procédé de liquéfaction des matières amylacées employées en brasserie et en distillerie et à la fabrication des sirops, par Société anonyme l'Alliance universelle, rep. par Blétry. — (Br. 299976. — 3 mai 1900. — 23 août 1900.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but l'application de la méthode de Koch qui consiste à additionner les matières amylacées en coction de chlorure d'aluminium à la dose de 1 pour 2 000. Les proportions sont variables.

Procédé pour oxyder les huiles essentielles contenues dans les liqueurs alcooliques, par Raison sociale : The Spink Lequor C°, rep. par Sturm. — (Br. 300326. — 15 mai 1900. — 9 septembre 1900.

Objet du brevet. — Procédé consistant à introduire dans le liquide des bactéries spéciales en même temps que l'on soumet à l'action d'un courant d'air.

Procédé d'épuration des flegmes, par Lovollay et Bourgoin, rep. par Litzelmann et Taiffer. — (Br. 300400. — 17 mai 1900. — 4 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les flegmes par un manganate alcalino-terreux ou tout autre manganate et par un courant électrique. La proportion de manganate est de 50 à 100 grammes par hectolitre de flegmes à épurer.

SUCRE

Procédé pour accélérer la cristallisation des sirops dans la fabrication du sucre, par Société Rath et Bredt, rep. par Holeroft. — (Br. 293510. — 20 octobre 1899. — 2 février 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter à la clairce du sucre pulvérisé aussi finement que possible. Ce sucre étant réparti aussi uniformément qu'on le pourra dans la masse.

Perfectionnement dans le blanchiment des jus sucrés, par Kitsée, chimiste à Philadelphie. — (Br. 294321. — 14 novembre 1899. — 5 mars 1900.)

Objet du brevet. — Perfectionnement dans le blanchiment des jus sucrés consistant à soumettre d'abord le jus à un agent de blanchiment tel que le chlore, puis à du gaz oléfiant, obtenu par la distillation des huiles hydrocarbonées. L'emploi du gaz oléfiant a pour but de saturer l'excès de chlore, en formant une combinaison que l'on peut séparer facilement.

Nouveau procédé de fabrication du sucre de betterave et de canne, par Delemer, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 297185. — 13 février 1900. — 30 mars 1900.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de diminuer la production de mélasse et consistant à réduire les betteraves en bandes ou cossettes, à laminer ces bandes entre deux cylindres pour ouvrir les cellules par écrasement. Cette pulpe est mise à macérer dans quelques millièmes de bisulfite de chaux, puis on épuise la pulpe dans un appareil à déplacement et congèle le jus qui est soumis au turbinage. Au sortir de la turbine, on l'envoie dans un appareil où il est saturé par un lait de chaux en très léger excès. Après un moment d'agitation, l'on filtre et l'on additionne d'un léger excès de baryte, et l'on fait passer l'acide carbonique. On opère toujours à froid, et on ne chauffe que pour décomposer le bicarbonate et précipiter les matières coagulables par la chaleur. On ajoute du sulfate de magnésie pour précipiter les carbonates alcalins. On chauffe à l'ébullition, et, on filtre et concentre pour cristallisation.

Nouveau procédé d'épuration et de décoloration des solutions sucrées et en général de tous les liquides colorés, par Société Ronson's Sugard Process Ld, rep. par Baudart. — (Br. 297713. — 28 février 1900. — 14 juin 1900.)

Objet du brevet. — Emploi du fluorure d'étain qu'on ajoute en solution à 20° 25° B^{é} . aux solutions sucrées préalablement sulfitées ou non.

Procédé de cristallisation des sirops de sucre impurs, par BAERMANN, rep. par MARILLIER et ROBELET. — (Br. 298045. — 10 mars 1900. — 23 juin 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer le sirop à la température de 96° C., de manière à ce que la solution soit saturée pour cette température, puis à soumettre à l'action du vide qui va en augmentant à mesure que le sirop est ramené à une température plus basse 70°-75° C. environ. Puis, on rechauffe de nouveau à 96° C et on répète l'opération jusqu'à ce que la cristallatation, du sucre ait produit une eau-mère suffisamment pauvre. Après chauffage à 96° et avant le vide, on ajoute 5 $^0/_0$ de sucre en poudre en agitant. On continue cette agitation jusqu'à fin de cristallisation.

Perfectionnements aux procédés d'épuration et de concentration des jus sucrés, par BESSON, rep. par ARMENGAUD aîné. — (Br. 298459. — 22 mars 1900. — 5 juillet 1900.)

Objet du brevet. — 1° Défécation par addition de 2 à 3 $^0/_0$ de chaux, puis carbonatation et addition de 1 $^0/_0$ de carbure de calcium et nouvelle carbonatation; 2° épuration et concentration par réfrigération et congélation partielle qui effectue la précipitation des albuminoïdes et des sels calcaires, le dit traitement peut être fractionné ; 3° épuration et décoloration à la suite de la concentration ; épuration à froid par addition d'acide oxalique jusqu'à légère acidité, puis d'un métal pulvérulent en très petite quantité et chauffage à 40-50° C. Le métal employé sera du magnésium ou du zinc.

Nouveau procédé d'épuration et de décoloration des jus sucrés, par LAVOLLAY et BOURGOIN, rep. par LITZELMANN et TAILFER. — (Br. 299113. — 10 avril 1900. — 26 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire agir sur les jus sucrés les manganates alcalino-terreux ou tous autres manganates insolubles en présence d'un courant électrique.

Description. — Au sortir des filtres-presses, les jus, additionnés d'une petite quantité de manganate, variable avec la nature des betteraves traitées et portés à une température de 60° à 80° C., sont soumis à l'action d'un courant électrique sans emploi de cloisons poreuses, en ayant soin d'agiter de temps en temps. La densité du courant électrique varie avec la densité et la pureté des jus, mais elle ne doit jamais dépasser un ampère par décimètre carré de surface d'électrodes ; ces dernières peuvent être quelconques mais de préférence métalliques pour la facilité du nettoyage. Il est bon d'intervertir de temps en temps le courant pour éviter la polarisation du bain et faciliter les réactions des ions. Après le traitement électrique, qui ne demande que quelques minutes, on additionne les jus de carbonate de baryum fraîchement précipité et on agite fortement.

Procédé pour l'extraction du sucre des solutions sucrées par formation de saccharate de plomb, par WOHL et KOLLREPP., rep. par FABER. — (Br. 299253. — 13 avril 1900. — 30 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter à une solution de sucre ou de mélasse de la potasse et de l'oxyde de plomb actif ou du carbonate de plomb dans des proportions correspondant à une molécule d'oxyde de plomb et une molécule d'hydrate de potassium pour une molécule de sucre. Il se forme un saccharate double de plomb et de potassium qui cristallise plus ou moins vivement et que l'on malaxe à deux fois avec de la lessive de lavage chaude, puis lave et enfin décompose par l'acide carbonique.

Description. — *Exemple* : Dans un récipient à agitateur, on mélange 500 kilogrammes de mélasse, 500 kilogrammes de carbonate de plomb humecté avec environ 25 $^0/_0$ d'eau, 1 200 litres de lessive de potasse brute de salins (lessive normale à 1,5), puis on ajoute 1 200 litres de saccharate préparé, provenant d'une opération précédente. On agite pendant un quart d'heure, on laisse reposer une demi-heure, puis on ajoute 500 kilogrammes de mélasse et 800 litres de lessive, on agite encore un quart d'heure et on laisse reposer une demi-heure, soit encore 1250 kilogrammes avec la lessive et 3 600 litres en trois fois en une heure et demie. On soumet au filtre-presse ; la liqueur provenant de cette expression ne renferme pas de sucre, elle est chauffée préalablement vers 50°-60° C., puis est saturée d'acide carbonique et filtrée. Le résidu de la filtration, exempt de plomb, est évaporé et calciné à l'état de salin. Le saccharate pressé est malaxé deux fois avec de la lessive de lavage chaude, puis est lavé. On régénère le sucre par l'acide carbonique.

Nouveau procédé de défécation et de traitement des jus sucrés de sorgho. en vue de la fabrication du sucre cristallisé, par THOMAS, 10, rue Geoffroy-Marie (Paris). — (Br. 299431. — 19 avril 1900. — 4 août 1900.)

Objet du brevet. — Procédé de défécation basé sur l'emploi de l'alcool à 90° pour précipiter les matières étrangères. En mélangeant de l'alcool à 90° à volume égal de jus de sorgho, marquant 16,5 $^0/_0$ de sucre, on précipite 2,5 à 2,6 $^0/_0$ d'impuretés ; mais il est préférable d'opérer sur le sirop et non sur le jus, en le traitant avec son volume d'alcool à 80°.

Nouveau procédé de préparation de la mannite et de substances analogues, par GUNN, rep. par GUDMANN. — (Br. 300543. — 22 mai 1900. — 8 septembre 1900)

Objet du brevet. — Préparation du glucose par électrolyse en se servant d'un récipient divisé en deux compartiments par une cloison poreuse : dans l'un est le glucose et dans l'autre de l'eau.

Perfectionnements à l'épuration des jus sucrés, par LEFRANC, rep. par THIRION. — (Br. 301898. — 4 juillet 1900. — 11 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant, après avoir traité les jus sucrés par les méthodes de fluation, par le silico-fluorure ferreux, à additionner d'un sel oxydant tel que le sulfate ferrique, à neutraliser par la chaux jusqu'à légère alcalinité, filtrer, décolorer ; le liquide peut servir à la cristallisation.

Nouveau procédé d'obtention de fécule sèche respectivement de sirop ou de sucre d'amidon et d'albumine végétale pure, par WULKAN, à Slanje (Croatie) et STRACTZ, à Maros Vasarkely (Transylvanie), rep. par MATRAY. — (Br. 302992. — 13 août 1900. — 20 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le maïs par l'alcool chaud et fort, contenant un peu

d'alcali, pour enlever les albuminoïdes solubles. Il ne reste que l'amidon après l'enlèvement des gousses et germes et on transforme en glucose.

MATIÈRES ORGANIQUES ALIMENTAIRES OU AUTRES ET LEUR CONSERVATION

Procédé servant à la préparation d'une dissolution d'huile de goudron pour l'imprégnation du bois, par Rütgers, rep. par Nauhardt. — (Br. 299780. — 28 avril 1900. — 16 août 1900.)

Objet du brevet. — Dissolution des huiles de goudron dans les sulfoconjugués qui dérivent de l'action de l'acide sulfurique concentré sur les huiles de résine.

Description. — Exemple : On mélange 100 parties d'huile de résine brute, on épure avec 100 parties d'acide sulfurique concentré contenant un peu d'anhydride. Il se forme deux couches. On chauffe un peu et on neutralise la couche supérieure par un peu de soude diluée et on ajoute de l'eau de façon à faire 200 parties. On ajoute une quantité égale de goudron et on dilue avec de l'eau au degré voulu.

Préparation d'un aliment d'une stabilité remarquable, d'une grande digestibilité et d'une haute valeur nutritive, par Von Mering. — (Br. 301365. — 18 juin 1900. — 2 octobre 1900.)

Procédé consistant à remplacer dans le lait la matière grasse par la matière grasse du jaune d'œuf, en y ajoutant de la lactalbumine obtenue en faisant évaporer avec soin du petit lait avec des quantités convenables de lait.

Produit alimentaire, facilement digestible, préparé au moyen des farines légumineuses, par Haller, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 303334. — 28 août 1900. — 30 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but la transformation partielle de la matière albuminoïde des légumineuses, de manière à la rendre plus digestible et cela en faisant agir la popaïne de façon à ne pas amener la peptonisation.

Description. — Exemple : On mélange intimement et à sec de la farine de légumineuse avec de la popaïne, proportion de 2 1/2 %. On fait une pâte avec de l'eau et on laisse fermenter à 30° C. On interrompt subitement la fermentation avant l'acétification de la pâte. On sépare les résidus et on obtient une solution de principes azotés albuminoïdes très digestibles.

Nouveau procédé de traitement de la viande de poisson, des organes internes, etc., pour en extraire de l'albumine et de l'extrait de viande, par Deyche, docteur en médecine et professeur à Constantinople. — (Br. 303610. — 10 septembre 1900. — 7 décembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la viande de poisson par la soude étendue.

Description. — Traiter à 37° C. la viande de poisson, finement hachée, par une quantité équivalente de soude à 2-3 %, filtrer, laver à l'éther la solution ; précipiter l'albumine, laver à l'alcool et pulvériser.

Procédé pour conserver la viande en état de fraîcheur, par Reconde et Tailfer, à Saint-Sébastien Guipuzcoa (Espagne), rep. par Litzelmann et Tailfer. — (Br. 298525. — 24 mars 1900. — 7 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à laisser séjourner la viande pendant 5 minutes dans une solution à 2-3 % d'iodure de potassium et à exposer à l'air.

ENGRAIS. — AMENDEMENTS

Procédé pour désagréger ou rendre soluble l'acide phosphorique de la poudre d'os, devant être employé comme engrais, par Dorsch et Jüssen, rep. par Nauhardt. — (Br. 300 . — 23 mai. — 10 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de faciliter l'absorption dans le sol de l'acide phosphorique, de la poudre d'os et consistant à mélanger les os avec de la kaïnite ou des sels composant la kaïnite tels que le chlorure de magnésium et des sulfates.

Nouveau procédé d'enrichissement des phosphates naturels, par Ghislain, rep. par Fayollet. — (Br. 300643. — 25 mai 1900. — 11 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à dissoudre le phosphate dans l'acide chlorhydrique, à saturer par quantité suffisante de phosphate naturel pour obtenir un phosphate bicalcique et à achever la neutralisation par un lait de chaux.

Procédé d'épuration et de désinfection des eaux d'égout et des eaux industrielles, par Burmeister, rep. par Nauhardt. — (Br. 301389. — 19 juin 1900. — 3 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter l'eau par parties égales de chaux et de carbonate de chaux ; l'addition de ce dernier a pour but de faciliter le dépôt du précipité fermé.

Emploi de l'hyposulfosulfure de potassium et de sodium par combinaison avec l'oxychlorure de calcium comme remède contre les maladies de la vigne et de l'olivier, par Le Chevalier Felicianych, rep. par Casalonga. — (Br. 302830. — 7 août 1900. — 15 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Mélange formé de partie égale de sulfure de potassium et d'hyposulfite de sodium et 10 parties de chaux, 6 parties d'hypochlorite, 2 parties d'un hydrocarbure, la naphtaline.

Procédé pour le traitement de cadavres d'animaux ou de parties de cadavres, par Stoeffen, rep. par Nauhardt. — (Br. 303387. — 31 août 1900. — 30 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire agir l'acide sulfurique en présence de sels potassiques sur la chair.

Description. — 200 kilogrammes de chair, 20 kilogrammes d'engrais potassiques à 40 % de potassium, 15 kilogrammes d'acide sulfurique concentré, 100 kilogrammes d'eau sont chauffés jusqu'à dissolution. On sépare la graisse qui surnage, on soutire la liqueur et on évapore à sec.

CORPS GRAS. — BOUGIE. — PARFUMERIE

Perfectionnement dans la fabrication de la margarine, par POPPE, industriel, à BIELEFELD (Allemagne). — (Br. 296634. — 29 janvier 1900. — 14 mai 1900.)

Objet du brevet. — Addition à la margarine des acides volatils obtenus par la saponification du beurre naturel et séparés par distillation des acides solides mis en liberté par la décomposition du savon.

Fabrication d'une huile dite « la parfaite », par BOLIGANT, marchand d'huiles à Fourmies (Nord). — (Br. 298885. — 5 avril 1900. — 2 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une huile à graisser.

Description. — On prend 1 000 litres d'huile minérale à 0,908 de densité, on porte au bain-marie, quand l'huile est à 80° C., on ajoute 5 kilogrammes de colligène Luzat ; après solution, on ajoute 200 kilogrammes d'huile animale, on chauffe 5 heures à 100° C., puis on filtre à une température de 50 à 60° C.

Procédé de fabrication d'un succédané de la lanoline, par ZUHL, rep. par MARILLIER et ROBELET. — (Br. 301771. — 30 juin 1900. — 11 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à épaissir l'huile par chauffage à 250-300°, puis à ajouter à 300 parties de cette huile 700 parties d'huile non solidifiée et 300 parties de cire.

Procédé d'épuration de l'huile de navette ou autres huiles comestibles, par LINDE, rep. par DEBON. — (Br. 302898. — 21 juillet 1900. — 31 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer l'huile additionnée de lait jusqu'à brunissement de la substance que l'on enlève ensuite.

Procédé propre à transformer l'acide oléique contenu dans les graisses et les huiles en acide sébacique solide, par WUNDER, rep. par THIRION. — (Br. 302901. — 9 août 1900. — 14 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer à 150° C. les corps gras avec de l'acide sulfurique à 66° en présence de vapeur d'eau surchauffée.

ESSENCES. — RÉSINES. — CAOUTCHOUC. — CIRES. HUILES MINÉRALES

Procédé d'extraction du caoutchouc, par ARNAUD, GODEFROY, LEBEUF, VERNEUIL et WEHRY. — (Br. 296147. — 15 janvier 1900. — 30 avril 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les parties de plante contenant le caoutchouc à un traitement mécanique en présence de l'eau, de façon à amener l'entraînement du bois.

Procédé de fabrication de vernis, baumes et résines, par KRONSTEIN, rep. par THIRION. — (Br. 296450. — 24 janvier 1900. — 9 mai 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire chauffer séparément des substances organiques solides et liquides non saturées ou pour la fabrication des résines et des baumes avec addition d'agents oxydants.

Description. — *Exemple : Vernis.* — Dans un récipient clos émaillé, on maintient au moyen d'un bain 10 kilogrammes d'huile de lin, à température constante de 200° C. Après refroidissement, le produit correspond parfaitement au produit à obtenir, en laissant reposer l'huile de lin exposée à l'air. Rendement 10 kilogrammes.

Baumes. — Chauffer 10 kilogrammes d'éther allylmalonique dans un récipient clos émaillé à 170° C. Au bout de 24 heures, l'huile est épaissie et a les propriétés d'un baume naturel.

Résines dures. — 10 kilogrammes d'éther allylcinnamique sont chauffés dans un récipient émaillé, clos 36 heures à 170° C., puis on pousse à 230° C. ; après 36 heures, l'opération est terminée.

Résines molles. — Chauffer 10 kilogrammes d'eugénol 24 heures à 180° C.

Procédé de traitement des écorces sèches de plantes caoutchoutifères pour en extraire le caoutchouc, par HAMET, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 296512. — 25 janvier 1900. — 11 mai 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les écorces riches en caoutchouc à l'action de la soude caustique à 1/10 ou 1/20 pour dissoudre la vasculose, à une température de 140° C. sous 2 atmosphères et demie de pression.

Production par synthèse du caoutchouc, par CORDNER, à Londres, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 296521. — 25 janvier 1900. — 11 mai 1900. — Patente anglaise du 19 octobre 1899.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger des fibres de *rhea* ou de *china grass* avec le latex de l'*abnormortana brassa* en passant entre des cylindres chauffés à 50° C. et chauffant à 150° C., puis poussant la température à 175°, 205° C. L'opération dure 4 heures et l'on obtient le produit voulu si, pendant les 2 dernières heures, on chauffe à 180° C. On peut ajouter du soufre, du permanganate de potasse dans la proportion de 5 à 8 % ; puis, on soumet à la température de la vapeur avec une pression de 3 kilogrammes par centimètre cubé qu'on élève progressivement et la maintenant pendant 2 heures.

Un nouveau produit destiné à dégraisser, nettoyer et aseptiser dit « Dégraissantines universelles », par Le Roy, chimiste, 8, rue Jeanne d'Arc, Rouen. — (Br. 298295. — 23 mars 1900. — 30 juin 1900.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de liquides pour dégraisser, à base de chlorure de carbone.

Description. — On prend le mélange suivant, et au besoin on distille ensemble : *a)* tétrachlorure de carbone, 1 000 parties ; *b)* Essence de pétrole ou benzol (D = 0,710, ébullition 60° à 100°), 50 à 1 000 ; *c)* Alcool méthylique ou éthylique concentré de 0,50 à 500 ; *d)* Essence de térébenthine rectifiée récemment de 0,05 à 10 ; *e)* Essence de lavande ou de citronnelle d'Inde de 0,05 à 5. (C'est la dégraissantine simplex.)

2° *Dégraissantine duplex.* Même mélange que l'on sature de gaz ammoniac ; — 3° *Dégraissantine triplex* A). Même produit, mais on sature les quantités d'alcool employé par du formol ; — 4° *Dégraisantine triplex* B): Même produit que 2°, mais saturer alcool par formol ; — 5° *Dégraissantine quadruplex.* Même produit que 1, 2, 3, 4, mais addtion de 1 à 100 parties d'éther anhydre ; — 6° *Quintuplex.* Tétrachlorure de carbone en volume, 1 000 parties ; chloroforme, 50 à 1 500 parties ; essence de pétrole ou benzol, 50 à 1 000 ; alcool méthylique ou éthylique, 1 à 500 ; essence de térébenthine, 0,05 à 10 ; citronnelle ou lavande, 0,05 à 5. On prépare des quintuplex A, B, C, D, en saturant par gaz ammoniac ou aldéhyde formique ou aldéhyde et gaz et éther, de 1 à 100 parties.

Nouvelle matière élastique et son procédé de préparation, par Piampolini, rep. par Bert. — (Br. 299491. — 20 avril 1900. — 6 août 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à extraire le caoutchouc des arbres de la famille des composées (acacias), tels que *mariola, isieltas, escobillas* et *comas.*

Description. — L'auteur fournit dix-sept procédés d'extraction basés sur l'emploi de dissolvants constitués par des mélanges contenant, soit du sulfure de carbone, soit du chloroforme, du naphte, du benzène, de l'essence de térébenthine, de l'alcool. Voici une de ces formules : sulfure de carbone, 38 parties ; alcool à 95°, 2 parties ; plante réduite en pâte, 60.

Produits solidifiés à base d'essence d'huiles minérales et procédé pour leur fabrication, par Hatmaker, rep. par Litzelmann et Tailfer. — (Br. 299749. — 27 avril 1900. — 14 août 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire, au moyen de substances solubles dans l'eau, mais insolubles dans les essences minérales, des produits solidifiés contenant ces derniers.

Description. — *Exemple :* 70 parties environ d'eau sont additionnées de glycérine, 9 parties, et de caséinate desséché, 9 parties, qui est soluble dans l'eau. Ce mélange est chauffé au bain-marie jusqu'à dissolution du caséinate. On ajoute alors 1 à 3 parties de savon. Dans la solution chaude, on verse 30 parties d'huile minérale. On agite vivement pour émulsionner. On ajoute à cette émulsion encore 30 parties d'huile et ainsi de suite jusqu'à solidification. Les proportions indiquées peuvent solidifier 800 à 1 000 parties en poids d'essence de pétrole.

Nouveau produit pour la conservation du caoutchouc vulcanisé et son procédé de fabrication, par Rivaud, rep. par Thirion. — (Br. 301053. — 20 juin 1900. — 5 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Produit constitué par un mélange de corps gras, de vaseline, de potasse, etc.

Description. — Huile de lin, 0,625 kil. ; potasse caustique, 0,350 ; eau, 1,250 ; chlorure de sodium, 0,020 ; vaseline, 0,210 ; talc, 0,225 kil. ; aloès pulvérisé, 0,300 ; essence de thym, 0,010 ; vanilline, 0,010.

Nouveau corps nommé ionone. Cert. d'add. au brevet pris, le 17 avril 1793, par Tiemann, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 296684. — 8 juin 1900. — 11 octobre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à appliquer la méthode du brevet principal à l'extraction d'autres essences à l'odeur de violette, telles que l'essence de racine de Costos (aplotaxis, lappa), et à celle de Caméléon (carlina gummifera), en traitant le produit commercial par certaines ammoniaques substituées.

Description. — *Exemple :* 500 grammes d'essence de racine de costos sont agités mécaniquement pendant suffisamment longtemps (10 à 20 heures), en solution faiblement acide contenant 20 grammes environ d'acide phénylhydrazineparasulfonique et 10 grammes de bicarbonate de sodium et 200 grammes d'eau. On ajoute une solution de soude jusqu'à réaction alcaline, on agite avec de l'éther. La solution aqueuse, après addition d'un excès d'acide phtalique pour régénérer l'acétone est soumise à un entraînement à la vapeur d'eau, on distille dans le vide. L'acétone a pour formule $C^{13}H^{20}O$. C'est l'iso-irone. Ebullition 140-150° sous 20 millimètres.

Sels parfumés hygiéniques, antiseptiques, désinfectants dénommés « balsocristol », par Clinchant, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 301455. — 20 juin 1900. — 5 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner du sulfate de soude desséché d'essences diverses.

Description. — Essence de kuromodji, 600 ; essence de thym, 400 ; de romarin, 300. On mélange 1 kilogramme d'essence à 100 kilogrammes de sulfate de soude desséché.

Perfectionnements dans le traitement des huiles minérales ou végétales ou de leurs produits de distillation ou de leurs résidus, par Stewart Wallace. — (Br. 304111. — 27 septembre 1900. — 28 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but d'éviter l'emploi d'acides dans le traitement des huiles minérales, en vue d'obtenir des produits propres à l'éclairage, au graissage et autres applications. Il consiste à traiter les huiles en question par du permanganate ou d'autres oxydants dans la proportion de 1/2 à 1 °/₀ pendant la distillation.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Analysés par MM. Wahl, Thabuis et Jandrier

A. — BREVETS ALLEMANDS ACCORDÉS PAR L'OFFICE DE BERLIN

Analysés par M. Wahl.

Procédé de préparation des thioamides en partant des hydrocyanocarbodialphylimides, par J.-R. Geigy et C°, à Bâle. — (Br. allemand 115464, du 12 décembre 1899. — Addition au brevet 113978, du 18 juillet 1899.)

Dans le brevet principal, les auteurs ont montré que l'hydrocyancarbodiphénylimide se transforme en une thioamide par la fixation d'hydrogène sulfuré

$$\begin{array}{c} C^6H^5 - AzH - C = Az - C^6H^5 \\ | \\ AzH^2 - C = S \end{array}$$

Cette réaction a été appliquée aux homologues supérieurs qui jusqu'ici étaient inconnus mais que l'on peut obtenir d'après le brevet 116563 ci-dessous.

On a pu préparer ainsi les thioamides correspondant à l'hydrocyanocarbodiorthotolylimide, l'hydrocyanocarbodi-p-tolylimide, l'hydrocyanocarbophényl-o-tolylimide, l'hydrocyanocarbophényl-p-tolylimide, qui conduisent à des indigos substitués.

Préparation d'hydrocyanocarbodialphylimides au moyen des thiourées, par J.-R. Geigy et C°, à Bâle. — (Br. allemand 116593, du 12 décembre 1899. — Addition au brevet 115169, du 18 juillet 1899.)

La méthode qui a été décrite dans le brevet 115169 pour la préparation de l'hydrocyanocarbodiphénylimide peut également s'appliquer aux homologues. Il suffit de remplacer la thiocarbanilide par les combinaisons correspondantes : ditolylthiourée ou phényltolylthiourée. Les hydrocyanocarbodialphylimides servent ensuite à la préparation des indigos méthylés.

Procédé d'extraction de l'aldéhyde orthochlorobenzoïque du mélange de chlorures de benzyle orthonitré et orthochloré obtenu lors de la chloruration de l'o-nitrotoluène, par Kalle et C°, à Billinch. — (Br. allemand 115516, 26 février 1898.)

Le mélange chloré résultant du traitement de l'o-nitrotoluène par le chlore contient à côté de chlorure d'orthonitrobenzyle, du chlorure d'orthrochlorobenzyle. Ce dernier peut être séparé par le procédé du brevet 98847 (1) sous forme de combinaison avec l'aniline.

Pour cela, le produit chloré brut est lavé, puis chauffé avec de l'aniline ou une autre amine jusqu'à ce que la réaction soit terminée, l'excès d'o-nitrotoluène et d'aniline est entraîné à la vapeur et il reste le mélange des benzylamines que l'on transforme en aldéhydes par oxydation.

Le mélange des aldéhydes est ensuite traité par le procédé du brevet 110010 (2) pour les séparer.

Procédé de préparation de produits de condensation des dérivés méthyléniques avec les p-nitrosoamines. — (Br. allemand 116089. — 13 avril 1899, brevet d'addition au n° 109486, du 12 février 1899,) par M. Franz Sachs, à Berlin.

L'auteur a montré dans le brevet principal 109486 (3) que les dérivés nitrosés des bases secondaires ou tertiaires, peuvent se condenser avec des composés renfermant le groupe méthylène à côté de groupements acides. Tels que CAz, AzO^2, CO.

Il existe d'autres groupements moléculaires susceptibles de favoriser cette condensation, tels que les amides. — $COAzH^2$, les aldéhydes — CHO, les composés renfermant — C = C — et C = Az (4).

On peut aussi obtenir des produits de condensation de la nitrosodiméthylaniline avec la phénylméthylpyrazolone, la phénylacétaldéhyde, la nitrophénylacétamide et les nouveaux produits doivent servir de matières premières dans l'industrie des colorants ou des produits pharmaceutiques.

Procédé de préparation de colorants acides violets dérivés de l'ortholabyldyphénylméthane, par les Farbwerke, Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (Br. allemand 115653, du 21 janvier 1900.)

Les produits de condensation des hydrals avec la métatoluidine substituée constituent des leucobases qui, après sulfonation et oxydation, donnent des colorants d'une solidité aux alcalis plus grande que ceux dérivés de la dibenzylaniline. On obtient ces leuco dérivés :

1° En condensant le tétraalkyldiamidobenzhydral avec la métatoluidine benzylant et sulfonant avec l'acide sulfurique à 25 °/₀ SO^3.

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1898, brevets, p. 207.
(2) Voir *Moniteur scientifique*, 1900, brevets, p. 231.
(3) Voir *Moniteur scientifique*, 1900, brevets, p. 205.
(4) Voir Henrich. — *Berichte*, 32, p. 668.

2° En condensant les hydrals avec la dibenzylmétatoluidine et sulfonant ;
3° En condensant les hydrals avec l'acide dibenzylmétatoluidine sulfonique.

La dibenzylmétatoluidine s'obtient facilement en ajoutant un excès de chlorure de benzyle à un mélange de métatoluidine et soude aqueuse L'excès de chlorure de benzyle est enlevé par distillation à la vapeur d'eau et il reste la dibenzylmétatoluidine à l'état d'huile épaisse qui ne tarde pas à se solidifier ; on la purifie par recristallisation dans l'alcool bouillant. La dibenzylmétatoluidine en solution dans l'acide sulfurique monohydraté traitée par l'acide sulfurique à 25 % SO^3 donne un acide disulfonique.

Le sel de sodium de cet acide, condensé avec le tétraméthyldiamidobenzhydral donne le dibenzylamido-orthotolyltétraméthyldiamidodiphénylméthane que l'on oxyde par le bioxyde de plomb. Le colorant teint la laine en bleu violet.

Préparation de colorants benzylés de la série de l'anthracène, par les Farbenfabriken vorm. Bayer et C°. — (Br. allemand 115857, 20 janvier 1899.)

Le chlorure de benzyle réagit avec la plus grande facilité sur les acides sulfoniques des mono ou diamidoanthraquinones ou leurs produits de substitution.

Exemple : 10 kilogrammes de l'acide diamidoanthrarufinedisulfonique du brevet 96364 sont dissous dans 500 litres d'eau chaude et à 80-90° C. on ajoute 8 kilogrammes de chlorure de benzyle (soit 2 molécules et demie). La réaction se traduit par un changement de coloration de la masse qui devient verte et on juge de la fin de la réaction lorsque l'examen spectroscopique n'indique plus le spectre d'absorption de l'acide diamidoanthrarufine disulfonique. Le dérivé benzylé se précipite déjà de la solution chaude sous forme d'aiguilles fines dont la quantité augmente par refroidissement.

Les dérivés benzylés sont en général moins solubles dans l'eau que les dérivés non benzylés, ils teignent la laine sur bain acide en nuances plus bleues, ils peuvent être sulfonés et deviennent alors très solubles.

Préparations d'acides diamidoanthrarufine et diamidochrysazinesulfoniques, par les Farbenfabriken vorm. F. Bayer et C°. — (Br. allemand 115858, du 3 novembre 1899.)

Le traitement des acides dinitroanthrarufinedisulfonique et dinitrochrysazinedisulfonique, par le sesquioxyde de soufre ou la solution de fleur de soufre dans l'acide sulfurique fumant et en présence d'acide borique, fournit directement les dérivés diamidés correspondants sous forme de leurs éthers boriques.

Exemple : On dissout 15 kilogrammes d'acide borique cristallisé dans 500 kilogrammes d'acide sulfurique à 30 % SO^3 et à ce mélange maintenu à 30°C on ajoute 6 kilogrammes de fleur de soufre, puis 25 kilogrammes de sel de sodium de l'acide dinitroanthrarufinedisulfonique. La réaction se continue d'elle-même et la température s'élève à 50° et on voit qu'elle est terminée lorsque la masse a pris une teinte bleu vert, identique à celle de l'éther borique de l'acide diamidoanthrarufinedisulfonique. A ce moment, on refroidit et verse dans environ 3000 litres d'eau, puis on filtre.

Transformation des rhodols en colorants solides au savon, par Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (Br. allemand 116057, du 28 mai 1899.)

Les rhodols ne fournissent des colorants solides au savon que lorsque la fonction éther et la fonction carboxyle sont éthérifiées à la fois, c'est-à-dire quand ils répondent à la formule ci-contre

Az — O — (OR') — C — COOR

On peut préparer ces produits en éthérifiant les éthers phénoliques des rhodols, ou bien en éthérifiant les éthers carboxyliques ou encore en éthérifiant les deux fonctions à la fois au moyen des dialkylsulfates.

Exemple I : On dissout 84 parties de diéthylrhodol dans 200 parties d'eau, et 70 parties de soude à 40° Bé, on y ajoute 50 parties de chlorure de benzyle et on chauffe pendant quelques heures au réfrigérant ascendant, l'éther insoluble se précipite. On filtre et sèche, puis on le chauffe avec du sulfate neutre de méthyle et chauffe 1 heure et demie à 80-90°, puis on reprend par l'acide chlorhydrique, dilue et précipite le colorant de la liqueur filtrée. Il teint le coton tanné en rouge orangé brillant.

Exemple II: Pour faire l'opération en une seule fois, on mélange intimement 120 parties de chlorhydrate de diéthylrhodol, 120 parties de carbonate de soude et 190 parties de sulfate neutre de méthyle, la masse s'échauffe à 85 et s'épaissit, on chauffe alors à 90° pendant 1 demi-heure, puis on traite la masse pulvérisée par de l'acide chlorhydrique dilué et précipite le colorant de la liqueur filtrée par du sel. L'éther méthylique du diéthylrhodol teint le coton tanné en rouge brillant solide au savon.

Préparation d'un colorant bleu gris pour coton, par les Farbwerke, Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (Br. allemand 115743, du 7 décembre 1899. — Addition au brevet 114266, du 15 juillet 1899.)

Dans le brevet 101372, on a décrit la préparation d'un colorant obtenu en fondant le produit intermédiaire de la préparation de la naphtazarine avec du soufre. A la place de ce produit intermédiaire on peut employer son produit d'oxydation.

Exemple : On fond ensemble 60 parties de ce produit d'oxydation, 300 parties de sulfure de sodium, 60 parties de soufre et quand la masse est devenue épaisse, on chauffe à 160-170° pendant 8 heures. Le produit ainsi obtenu est soluble dans l'eau et teint le coton en bleu gris, qui, par un passage en une solution d'un sel métallique, devient noir.

Procédé de préparation de colorants trisazoïques bleus, par les Farbenfabriken vorm. Bayer et C°, à Elberfeld. — (Br. allemand 116348, 10 juin 1899.)

Les colorants obtenus par la combinaison de l'acétyl p-phénylènediamine avec les acides α_1 naphtylamine β_3 ou β_4 sulfonique sont diazotés, puis combinés à une deuxième molécule d'un de ces acides et finalement le produit intermédiaire est diazoté de nouveau et combiné à un acide naphtolsulfonique et le groupe acétyle est saponifié.

Exemple : 15 kilogrammes d'acétyl-p-phénylènediamine sont diazotés à la manière ordinaire, avec 7 kilogrammes de nitrite de soude et la quantité nécessaire d'HCl et copulés avec 23 kilogrammes d'α naphtylamine, 3 sulfonique en solution alcaline (Na^2CO^3) ou en solution acétique, le colorant azoïque formé est précipité par le sel marin et filtré. On met ce colorant en suspension dans l'eau acidulée par 35 kilogrammes HCl à 20° Bé et à la solution refroidie on ajoute une solution de 9 kilogrammes de nitrite de soude ; quand la diazotation est terminée, on filtre le composé diazoïque et on l'ajoute à une solution de 25 kilogrammes de sel de sodium de l'α_1 naphtylamine-$\beta_3$sulfonique en ayant soin de neutraliser l'excès d'acide chlorhydrique par l'acétate de soude. Après quelques heures, la combinaison est terminée et le colorant disazoïque précipité par le sel est filtré, puis diazoté une nouvelle fois comme d'habitude avec 9 kilogrammes de nitrite de soude et 35 kilogrammes HCl à 20° Bé, la combinaison diazoïque qui se précipite est filtrée et ajoutée sous formule pâte fine à une dissolution fortement alcaline de 25 kilogrammes de β_1-naphtol-β_3-sulfonate de sodium.

Enfin, pour terminer, on saponifie le groupe acétylamidé de la p-phénylènediamine par ébullition avec un alcali caustique.

Préparation d'un colorant trisazoïque noir dérivé de l'α_1 α_4 amidonaphtol α_2 sulfonique par la Badische Anilin et Soda Fabrik. — (Br. allemand 116349, 10 octobre 1899. — Addition au brevet 91855, du 24 juillet 1891.)

On avait déjà obtenu un colorant noir remarquable par sa solidité considérable à la lumière, en combinant l'acide α_1 α_4 amidonaphtol α_2 monosulfonique avec l'acide diazosulfanilique d'une part et avec le diazoazobenzène de l'autre.

Si dans cette préparation on remplace ce dernier diazoïque par le diazo de l'orthoamidoazotoluol, on obtient également un colorant d'une grande solidité à la lumière, mais qui possède en plus de cela d'autres avantages tels que sa solidité au lavage, et la propriété de teindre également la laine et la soie dans les tissus mixtes.

Préparation de colorants disazoïques secondaires au moyen de l'acide p-nitro-p-amido-diphénylamine-o-m_1-disulfonique, par Léopold Cassella et C°, à Francfort. — (Br. allemand 116351, 23 mars 1900.)

La matière première dont ces colorants dérivent s'obtient par condensation du sel de sodium du p-nitrochlorobenzènesulfonique avec le sel de sodium de la p-phénylènediaminemonosulfonique.

SO³Na, AzH², AzH² (noyau benzénique) + Cl, SO³Na, AzO² (noyau benzénique) = NaCl + SO³H, AzH², AzH, SO³Na, AzO² (deux noyaux benzéniques)

Cette nitroaminodiphénylamine donne un diazoïque qui peut se combiner aux amines et aux phénols. Les plus importants de ces colorants sont du genre :

Diazonitrodiphénylaminedisulfo + α naphtylamine + $\beta_1\beta_3$ naphtolsulfonique.

Préparation de colorants noirs disazoïques dérivés de l'acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtolsulfonique, par la Badische Anilin et Soda Fabrik. — (Br. allemand 116414, 9 juin 1896. — Addition au brevet 71199, du 24 avril 1891.)

La combinaison diazoïque de la primuline fixée sur fibre se prête à la production de nuances noires. Il suffit de la traiter par des solutions neutres ou faiblement alcalines de l'α_1-amidonaphtol α_3 monosulfonique pour obtenir une teinte bleu noir ; avec l'isomère, c'est-à-dire l'acide α_1 sulfoné, on obtient une teinte plus violette, tandis qu'avec les acides disulfonés on n'obtient pas ces teintes.

Procédé pour l'obtention de nuances allant du gris au noir. sur le coton ou la soie, par la Badische Anilin et Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 116676, du 13 mars 1894.)

Certains colorants monoazoïques dérivés des acides monosulfoniques de l'amidonaphtol 1. 4 et qui ne possèdent pas d'affinité pour la fibre par eux-mêmes peuvent servir à produire des teintes noires lorsqu'on les combine sur fibre avec certains diazoïques. Pour cela on passe la fibre préparée avec le colorant monoazoïque, dans un bain de la combinaison diazoïque ou bien on imprime un mélange du colorant avec un nitrosamine ou un sel de nitrosamine.

Les colorants monoazoïques qui se prêtent le mieux pour cet usage sont ceux dérivés de l'acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol α_3 sulfonique et de l'$\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol α_2 monosulfonique.

Procédé de préparation de colorants dérivés du triphénylméthane, par The Vidal fixed aniline dyes limited et Louis Haas, à Paris. — (Br. allemand 116566, du 1er septembre 1898. — Addition au brevet 106721, du 22 mai 1898.)

D'après le brevet principal, on obtient des colorants du triphénylméthane en condensant le tétraméthyldiamidobenzhydrol avec les hydrazines. On peut remplacer le tétraméthylbenzhydrol par le diamidobenzhydrol qu'on condense avec les hydrazines obtenues en partant de l'aniline, la monoéthylani-

line, l'o-toluidine, l'o-toluidinesulfonique, etc. Tous les colorants ainsi préparés teignent les fibres animales, sur bain faiblement acide, en rouge bleuâtre.

Préparation de colorants bleus pour coton, par les Farbenfabriken vorm. Bayer et C°. — (Br. allemand 116655, du 25 octobre 1898.)

Le procédé consiste à chauffer avec du soufre des sulfures alcalins et des composés du zinc, les corps suivants : $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol, $\alpha_1\alpha_4$ dioxynaphtaline ou leurs acides sulfoniques, les acides $\alpha_1\alpha_4$ chloronaphtolsulfoniques ou encore les colorants azoïques dérivés de ces divers corps.

On obtient ainsi des colorants qui teignent le coton en bleu solide à la lumière et au savon.

Si dans cette réaction on n'emploie pas de zinc, on obtient une masse formée d'un mélange de colorants bleus et bruns dont il faut extraire le colorant bleu à l'eau bouillante.

Remarque. — Voir les détails dans le brevet anglais de la même maison, n° 4818, de 1899. Analysé dans le *Moniteur scientifique* (1).

Préparation de colorants bruns pour coton, par la Badische anilin et Soda fabrik. — (Br. allemand 116677, du 24 décembre 1899).

L'objet de ce brevet est la fusion avec le soufre et les alcalis de la p-chloro-o-o-dinitro p'-oxydiphénylamine obtenue en condensant le p amidophénol ou ses acides sulfoniques avec le dinitrodichlorobenzène.

AzO² / Cl / Cl / AzO² + AzH² / OH = HCl + AzO² / AzH / Cl / AzO² / OH

La condensation se fait en présence d'acétate ou de carbonate de soude.. Le produit obtenu est chauffé avec du soufre et des sulfures alcalins à 140-150° et l'on donne ainsi des colorants teignant le coton non mordancé en brun foncé. Ces nuances résistent à l'action de la lumière, des acides, du chlore et leur solidité au lavage est considérablement augmentée par un passage en sel de cuivre.

Préparation d'acide dinitrochlorobenzènesulfonique, par l'Aktiengesellschaft für anilin fabrikation, à Berlin. — (Br. allemand 116759, du 23 mars 1899.)

La préparation de l'acide dinitrochlorobenzènesulfonique de la formule :

Cl / AzO² — — AzO² / SO³H

consiste dans la nitration énergique de l'acide o-nitrochlorobenzènesulfonique ou de ses sels. Mais on peut aussi partir de l'acide p-chlorobenzènesulfonique qu'on traite par l'acide nitrique de façon à introduire successivement les deux groupes nitrés et l'on peut réunir la nitration et la sulfonation en une seule opération à condition de partir de la chlorobenzine. Cet acide dinitrochlorobenzène sulfonique sert à préparer des dérivés de la diphénylamine.

Préparation des homologues de l'α isatine anilide, par J.-R. Geigy et C°, à Bâle. — (Br. allemand 115465, du 12 décembre 1899. — Addition au brevet 113980.)

Dans le brevet principal on a décrit la préparation de l'α isatine anilide en partant de la thioamide obtenue avec l'hydrocyanocarbodiphénylimide. Au moyen des homologues de ce dernier, préparés d'après le brevet 115464 (2) on peut préparer les homologues de l'α isatine anilide ; il suffit de les traiter par l'acide sulfurique à chaud. On obtient ainsi l'o-méthylisatine α-o toluidine, la p-méthylisatine, α-p-toluidine, etc.

Ces produits doivent servir à la fabrication des indigos substitués.

Préparation de quinone-imides de la série de l'anthracène, par les Farbenfabriken, Bayer, à Elberfeld. — (Br. allemand 116746, du 5 octobre 1899.)

Ces quinone imides s'obtiennent lorsqu'on traite par l'acide sulfurique dilué le produit de la réaction du sesquioxyde de soufre sur la dinitroanthrarufine ou la dinitrochrysazinesulfonique. (Voir brevet 113724.)

On les obtient également par des hydratations des hydroxylamines intermédiaires qui se forment lors de la réduction des nitrés correspondants.

OH / AzHOH / SO³H / CO / CO / SO³H / AzHOH / OH — H²O = O / AzH / SO³H / CO / CO / SO³H / AzH / O

Comme déshydratant, on peut employer l'acide sulfurique ordinaire ou l'acide fumant.

(1) *Moniteur scientifique*, 1900, brevets, p. 165. — (2) Voir plus haut.

Remarque. — Comparer au brevet anglais n° 19009 de la même maison analysé dans le *Moniteur scientifique* (1).

Préparation d'un colorant vert substantif dérivant de l'orthochloraniline, par J. R. Geigy, à Bâle. — (Br. allemand 116521, 27 mars 1900.)

On obtient ce produit en remplaçant dans le colorant trisazoïque suivant :

Benzidine ⟨ Acide amidonaphtoldisulfonique H + p. nitraniline / phénol

la p-nitralinine par l'ortochloraniline. Le nouveau produit teint le coton en belles nuances vertes.

Procédé de préparation de colorants azoïques, par les Farbwerke Mühlheim. — (Br. allemand 116565, du 28 septembre 1899. — Addition au brevet 108546, du 24 novembre 1898.)

Dans le brevet allemand 108546 (2) on a décrit des nouveaux colorants résultant de l'action des amines aromatiques telles que la p-toluidine sur les azoïques obtenus en copulant un acide $\alpha_1\alpha_4$ diazonaphtolsulfonique avec l'$\alpha_1\alpha_4$ naphtylamine sulfurique.

Cette réaction est susceptible d'être généralisée et s'applique également à des azoïques plus simples obtenus en copulant par exemple l'acide diazosulfanilique à l'acide $\alpha_1\alpha_4$ naphtylaminesulfonique. Ce colorant traité par la p-toluidine donne un rouge pour laine.

Perfectionnements dans la préparation de polyazoïques dérivés des acides amidonaphtol sulfoniques, par Léopold Cassella et C°, à Francfort. — (Br. allemand 116638, du 11 décembre 1896. — Addition au brevet 95415, du 6 décembre 1894.)

Cette addition revendique l'emploi de la diamidophényl-o-tolylamine ou de la diamidodi-o-tolylamine à la place de la diamidodiphénylamine, dans le brevet 95415.

Remarque. — Le brevet 95415 analysé dans le *Moniteur scientifique*, 1998, brevets, p. 121, se rapporte à la préparation de colorants polyazoïques du type :

P diamine ⟨ Az = Az — Acide sulfoné I — Az = Az — Acide sulfoné II — Az = Az — R. / Az = Az — R

Préparation de colorants polyazoïques, par Kalle et C°. — (Br. allemand 116639, 2 mars 1898.)

D'après le brevet 108266 on obtient des colorants polyazoïques en combinant en solution acide le colorant résultant de la copulation du diazobenzène, du diazonaphtalène, etc., et de l'acide amidonaphtoldisulfonique K_1, avec 1 molécule d'un tétrazoïque. Si sur le produit ainsi obtenu on fait réagir 1 molécule d'un acide amidonaphtolsulfonique, on obtient un colorant teignant le coton en bleu vert intense.

Préparation de colorants polyazoïques noirs, par Kalle et C°. — (Br. allemand 116640, 22 mai 1898.)

Ces colorants dérivent de l'acide diazosalicylique : ainsi, le produit obtenu en combinant l'acide diazosalicylique à l'α naphtylamine ou à ses acides sulfonés en β_3 ou β_4 est diazoté et combiné à son tour avec l'acide amidonaphtolsulfonique K ou S en solution acide, puis sur ce produit intermédiaire on fait réagir 1 molécule d'un colorant monoazoïque.

Préparation de colorants monoazoïques pour laine, dérivés de l'acide picramique, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (Br. allemand 116730, du 5 août 1898. — Addition au brevet 112280, du 7 avril 1898.)

Dans le brevet principal 112280 (3) des auteurs décrivent des colorants azoïques obtenus en combinant l'acide diazopicramique à des acides mono ou disulfoniques dérivés des amidonaphtols $\alpha_1\alpha_4$. On obtient des matières colorantes noires pour laine lorsqu'on remplace dans cette réaction les amidonaphtols par ses dérivés alkylés.

Préparation d'un acide sulfonique de la naphtazarine, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning. — (Br. allemand 116866, 31 octobre 1899.)

On obtient facilement cet acide sulfonique en traitant le produit intermédiaire de la préparation de la naphtazarine par une solution concentrée de bisulfite au bain-marie.

Exemple : On chauffe 1 partie du produit intermédiaire de la préparation de la naphtazarine avec 10 parties d'une solution concentrée de bisulfite, au bain-marie, jusqu'à ce que le mélange se prenne en masse. A ce moment on ajoute de l'eau, chauffe et filtre ; le liquide filtré est rendu alcalin et le produit qui s'y trouve dissous est oxydé par un courant d'air. On isole ensuite l'acide sulfonique sous forme de son sel de sodium par addition de chlorure de sodium.

Préparation de Rosindulines chlorées, par F. Kehrmann, à Genève. — (Br. allemand 116631, 15 mars 1899.)

Le procédé consiste à condenser les dérivés chlorés des alkyl ou alphylorthophénylènediamines de la formule générale :

Cl — (benzène) — AzH^2 / — AzH — R

dans laquelle R désigne soit de l'hydrogène, soit un radical alkyle ou alphyle, avec les dérivés de la β-naphtoquinone de la formule :

(naphtalène) O / = O / AzR^2

dans laquelle R a la même signification.

(1) *Moniteur scientifique*, 1900, brevets, p. 51. — (2) Voir *Moniteur scientifique*, 1900, brevets, p. 156. — (3) Voir *Moniteur scientifique*, 1900, brevets, p. 242.

On obtient ainsi les rosindulines chlorées

RHAz, Az, Az, Cl, R, Cl

qui se distinguent des produits décrits jusqu'ici, par une nuance plus bleue et aussi par la facilité avec laquelle les amines les transforment en sofranines, alors que les rosindulines non chlorées ne sont pas attaquées même à haute température.

Comme dérivés de la β-naphtoquinone on peut employer les 4-amido-β-naphtoquinone et ses produits de substitution dans le groupe amidé.

Préparations d'acides sulfooxyindophénolthiosulfoniques, par la Chemische fabrik Sandoz, à Bâle. — (Br. 116765, 7 novembre 1898. — Addition au brevet 109273, 23 décembre 1893.)

Dans le brevet principal (1) on a condensé les acides α-naphtoquinonemonosulfoniques avec les acides thiosulfoniques des paradiamines; on prépare aussi les acides oxyindophénolthiosulfoniques.

O, =O, SO^3K + AzH^2, — S — SO^3H =, $Az(CH^3)^2$; O, — OH, Az —, — $Az(CH^3)^2$, S — SO^3H + SO^3KH

Dans la présente addition on remplace les acides naphtoquinonemonosulfoniques par les acides disulfoniques tels que : l'acide $\alpha_1\beta_1$naphtoquinone-$\alpha_2\beta_3$disulfonique, $\alpha_1\beta_1$naphtoquinone$\alpha_2\beta_4$disulfonique, $\alpha_1\beta_1$ naphtoquinone $\alpha_2\beta_4$disulfonique. On les fait réagir sur une solution froide, neutre, alcaline ou faiblement acidulée par l'acide acétique, des acides thiosulfoniques des paradiamines.

Les sels de sodium de ces acides sulfooxyindophénolthiosulfoniques ainsi obtenus vont du bleu au violet noir. Les solutions aqueuses de ces nouveaux produits chauffées à l'ébullition avec des acides minéraux donnent de la β-oxy-α-naphtoquinone sulfonée et l'acide thiosulfonique de la paradiamine dont ils dérivent.

Par ébullition avec les alcalis, il y a formation d'un noyau thiazinique et la solution alcaline, violette ou bleu noir devient d'un bleu pur lorsqu'on neutralise l'alcali par l'acide acétique.

La même réaction se produit, lorsqu'on chauffe ces oxysulfoindophénolthiosulfoniques avec de l'acide sulfurique concentré.

Dans ce cas il y a départ d'acide sulfureux.

O, — OH, S — SO^3H, Az —, — $Az(CH^3)^2$ = $SO^2 + H^2O$ + O, — OH, — S, Az —, — $Az(CH^3)^2$

Remarque. — Dans les acides $\alpha_1\beta_1$naphtoquinonedisulfoniques employés, on remarque qu'il y a toujours un groupe sulfonique dans la position α_2.

Ce groupement est éliminé lors de la condensation avec l'acide thiosulfonique de la p-diamine comme dans la réaction qui donne naissance aux colorants de la série des *bleus brillants d'alizarine cyanine* au moyen des nitrosés.

Préparation d'un colorant pour coton, par l'Aktiengesellschaft fur anilin fabrikation, à Berlin. — (Br. allemand 116791, 30 janvier 1900.)

Le procédé consiste à chauffer à l'ébullition une solution d'acide picramique ou d'acide picrique avec du sulfure de sodium et du soufre.

Exemple : On chauffe à l'ébullition au réfrigérant ascendant pendant 24 heures, un mélange de 14 kilogrammes de picraminate de sodium, 60 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé, 25 kilogrammes de soufre et 50 litres d'eau.

Pour isoler la matière colorante qui s'est formée, on peut la précipiter par un acide ou bien faire passer un courant d'air.

Le colorant constitue une poudre foncée soluble dans les solutions de sulfure de sodium en vert

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1900, brevets, p. 161.

noir ; la solution vire au noir ou bleu noir par addition d'alcalis. Il teint le coton non mordancé en noir violet.

Préparation d'acide orthocyanocinnamique, par les FARBENFABRIKEN, V. BAYER et C°. — (Br. allemand 116123, du 25 avril 1899.)

L'acide cinnamique orthocyané ne s'obtenait jusqu'ici que très difficilement. On arrive à le préparer facilement en partant d'un dérivé de la naphtaline commode à se procurer : le nitroso-β-naphtol.

En chauffant son sel de sodium, il se produit une transposition moléculaire dans le sens :

$$C_{10}H_6\left\{\begin{array}{l} C = Az(ONa) \\ = O \\ — CH \\ CH \end{array}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\{\begin{array}{l} — CH = CH — CO(ONa) \\ — CAz \end{array}\right.$$

L'acide ainsi obtenu possède toutes les propriétés de l'acide cinnamique orthocyané, les hypochlorites le transforment en acide orthoamidocinnamique, puis finalement en carbostyryle.

Préparation de nouveaux colorants azotés de la série de l'anthracène, par les FARBENFABRIKEN, BAYER et Ce. — (Br. allemand 116867, du 3 mars 1900. — Addition au brevet 86150, du 14 octobre 1894.)

Ces colorants s'obtiennent par la condensation de l'α-nitroquinizarine avec les amines aromatiques à la température du bain-marie sans qu'il soit nécessaire d'ajouter d'agent de condensation. Les acides sulfoniques de ces matières colorantes sont rouges et possèdent à la fois les propriétés de colorants acides et de colorants pour mordants.

Préparation de colorants disazoïques mixtes dérivés du $\beta_1\beta_4$ amidonaphtol, par les FARBENFABRIKEN, F. BAYER et C°. — (Br. allemand 116872, du 25 mai 1899.)

On combine 1 molécule de tétrazodiphényle ou de trétrazoditolyle, etc., avec 1 molécule d'un acide α naphtoldisulfonique et 1 molécule de $\beta_1\beta_4$ amidonaphtol.

Les colorants ainsi obtenus teignent le coton non mordancé en nuances allant du bleu au bleu violet, et peuvent être diazotés sur fibre, et donnent alors des bleus solides au lavage.

On arrive à des résultats semblables si l'on remplace les acides disulfoniques de l'α naphtol, par des acides chloro ou alkyloxysulfonique de l'α naphtol dans lesquels la position péri par rapport au groupe hydroxyle se trouve occupée.

Préparation d'acides amidobenzylanilinesulfoniques et des homologues, par les FARBWERKE, MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Hœchst. — (Br. allemand 116959, du 10 janvier 1900. — Addition au brevet 87934, du 6 septembre 1895.)

Certaines amines primaires, qui ne se combinent pas à l'aldéhyde formique pour donner des anhydrobases, peuvent former facilement des dérivés de l'amidobenzylaniline quand on les traite par l'aldéhyde formique en présence d'un sel d'amine ; par exemple l'acide sulfanilique.

$$SO^3H — C^6H^4 — AzH^2 + CH^2O + C^6H^5AzH^2 =$$

$$SO^3H — C_6H_4 — AzH — CH^2 — C_6H_4 — AzH^2 + H^2O.$$

On peut également préparer ainsi les homologues ou les dérivés alkylés. Ces acides sulfoniques sont solubles à la fois dans les acides et les alcalis. Ils peuvent servir à la préparation des dérivés du diphénylméthane ou à la préparation des aldéhydes d'après le brevet 93539.

Procédé de préparation d'un acide monoacétyle-$\alpha_1\alpha_2$-naphtylènediaminesulfonique, par Léopold CASSELLA et C°, à Francfort. — (Br. allemand 116922, du 7 décembre 1898.)

On a déjà décrit un procédé de préparation de dérivés acétylés de l'$\alpha_1\alpha_2$ naphtylènediaminesulfonique qui consistait à nitrer, puis à réduire l'acétyl-α_1-naphtylamine β_3 ou β_4 sulfonique.

Un autre procédé a été décrit dans le brevet 109609 (1) et consiste à acétyler l'$\alpha_1\alpha_2$ naphtylènediamine β_3 sulfonique en solution aqueuse au moyen d'anhydride acétique.

On a trouvé, depuis, que l'on peut obtenir l'acétyle $\alpha_1\alpha_2$ naphtylènediaminesulfonique d'une façon très simple en faisant bouillir la diaminesulfonée avec de l'acide acétique dilué.

Préparation d'éthers de mercaptans de la série de l'anthracène, par les FARBENFABRIKEN, BAYER et C°. — (Br. allemand 116951, 21 juin 1899.)

Les groupes nitrés des nitroanthraquinones peuvent très facilement être remplacés par le radical mercaptan lorsqu'on y fait agir les thiophénols en présence d'alcalis. On obtient ainsi des éthers des mercaptans anthracéniques.

Par exemple avec la 1-5 dinitroanthraquinone et le thiophénol, la réaction est la suivante :

$$C^{14}H^6O^2\left\langle\begin{array}{l} AzO^2\ (1) \\ AzO^2\ (5) \end{array}\right. + 2KSC^6H^5 = 2KAzO^2 + C^{14}H^6O^2\left\langle\begin{array}{l} S — C^6H^5\ (1) \\ S — C^6H^5\ (5) \end{array}\right.$$

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1900, brevets, p. 228.

On peut employer également la dinitroanthraquinone 1-8 et les homologues du thiophénol.

Préparation des éthers neutres de l'acide acétylphénylglycineorthocarbonique, par les Farbenfabriken, Bayer et C°. — (Br. allemand 117059, 22 juin 1899.)

On obtient les éthers neutres de l'acétylphénylglycine orthocarbonique en faisant agir l'anhydride acétique ou le chlorure d'acétyle sur les éthers neutres de la phénylglycine carbonique.

L'éther diéthylique fond à 62°, l'éther diméthylique à 83°.

L'introduction du groupe acétyle donne à la molécule une plus grande tendance à entrer en réaction, ce qui en fait un produit important au point de vue de la synthèse de l'indigo.

Procédé de préparation d'acides dinitronaphtalinesulfoniques, par les Farbwerke, Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (Br. allemand 117268, 28 février 1900.)

Dans les brevets 90414 (1) et 91391 (2) on a décrit des produits insolubles dans l'eau, obtenus en traitant les dinitronaphtalines $\alpha_1\alpha_3$ ou $\alpha_1\alpha_4$ par l'acide sulfurique fumant à froid. Ces composés ont été étudiés par Grache (3) et par Friedlander (4) et tous deux s'accordent à les considérer comme des nitro-nitrosonaphtols.

Les auteurs du présent brevet ont trouvé qu'en traitant ces dinitronaphtalines par l'acide sulfurique contenant une faible proportion d'anhydride, ils sont transformés, déjà à la température de 80°C., en acides dinitronaphtalinesulfoniques normaux, sans qu'il y ait eu de transposition moléculaire. On obtient ainsi, en partant de l'$\alpha_1\alpha_4$ dinitronaphtaline, l'$\alpha_1\alpha_4$ dinitronaphtaline β_2 sulfonique de Hellström (Comptes rendus de l'Ac. de Stockholm, 1888, **10**, 613) et avec l'$\alpha_1\alpha_3$ dinitronaphtaline l'acide $\alpha_1\alpha_3$ dinitro-naphtaline β_2 sulfonique.

Préparations de dérivés chlorés de la pyridine, par les Chemische Fabriken von Heyden, à Radebeul près Dresde. — (Br. allemand 116386, du 26 janvier 1899) — Addition au brevet 109933, du 27 mai 1898.)

Dans le brevet principal, on a décrit des produits de condensation de la pyridine avec le chlorure de carbonyle, on obtient des produits anologues si l'on remplace le chlorure de carbonyle par l'éther chlorocarbonique.

L'analyse du dérivé obtenu avec la pyridine indique la formule :

CH, CH — CH, CH — CH, Az—OR ; CH, CH — CH, CH — CH, Az—Cl ; CO

L'eau décompose ces produits très rapidement.

Procédé de préparation du p-oxycarbostyryle, par la Badische anilin und Soda fabrik. — (Br. allemand 117167, 30 janvier 1900.)

La préparation du p-oxycarbostyryle qui se trouve décrite dans le brevet allemand 102894 consiste à traiter l'éther éthylique de l'acide acétyle anthranilique en solution dans le toluène par du sodium. Ce procédé ne donne que de mauvais rendements. Au contraire, le p-oxycarbostyryle se prépare avec la plus grande facilité lorsqu'on chauffe les sels alcalins ou alcalino-terreux secs de l'acide acétylanthranilique avec des alcalis ou des bases alcalino-terreuses exemptes d'eau à des températures au-dessus de 150°, tandis que les alcalis en solution aqueuse saponifient tout simplement le dérivé acétylé, ils provoquent, au contraire, quand ils sont secs, une transformation dans le sens :

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}Az\left<\begin{matrix}H\\ CO-CH^3\end{matrix}\right.\\ COO(Me)\end{matrix}\right. = C_6H_4\left<\begin{matrix}Az=C(OH)\\ |\\ C(OMe)=CH\end{matrix}\right. + H^2O.$$

Le p-oxycarbostyryle ou 1-3-dioxyquinoline doit être employé dans l'industrie des matières colorantes.

Préparation de dicyanohydroquinone, par les Farbenfabriken, Bayer et C°. — (Br. allemand 117005, du 20 décembre 1899.)

La dicyanohydroquinone s'obtient en faisant réagir l'acide cyanhydrique naissant sur la quinone. Il se forme en même temps de l'hydroquinone :

$$2C^6H^4O^2 + 2CAzH = C^6H^2(OH)^2(CAz)^2 + C^6H^4(OH)^2$$

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1897, brevets, p. 138. — (2) Voir *Moniteur scientifique*, 1897, brevets, p. 143.
(3) *Berichte*, 32, 2876. — (4) *Berichte*, 32, 3528.

Procédé de préparation de l'$\alpha_1\alpha_2$ nitronaphtylamine et de ses dérivés alkylés au moyen de l'$\alpha_1\alpha_2$ nitrochloronaphtaline, par la Chemische Fabrik, Griesheim-Elektron, à Francfort. — (Br. allemand 117006, 7 février 1900.)

L'atome de Cl de la $\alpha_1\alpha_2$ chloronitronaphtaline est facilement remplaçable par le groupe amidé ou alkylamidé. Il suffit pour cela de chauffer en autoclave le dérivé chloré avec de l'ammoniaque ou des amines : il y a des cas où la simple ébullition est même suffisante.

Procédé de réduction électrolytique des nitrés en amines, par Bœhringer et Söhne, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand 117007, 10 avril 1900). — Comparer au brevet anglais 13542 qui traite de la réduction des azoïques [1].

Procédé de préparation d'acides p-amidophénylglyoxyliques, de leurs homologues et de leurs produits de substitution, par Bœhringer et Söhne, à Waldhof. — (Br. allemand 117021, du 5 avril 1900.)

Les acides p-amidophényltartroniques sont facilement transformés en acides p-amidophénylglyoxyliques correspondants lorsqu'on les soumet à l'action d'oxydants doux. La réaction peut s'écrire

$$AzH^2 - C^6H^4 - C\begin{cases} COOH \\ OH \\ COOH \end{cases} + O = AzH^2 - C^6H^4 - CO - COOH + CO^2 + H^2O.$$

Les oxydants qui conviennent le mieux sont le peroxyde de manganèse, le bioxyde de plomb, l'oxyde de mercure, le chlorure ferrique, le permanganate de potasse, l'acide arsenique, etc. L'oxydation peut d'ailleurs se faire en solution alcaline ou acide.

Les acides p-amidophénylglyoxyliques sont des composés cristallisés jaunes qui décomposent les acétates, ils donnent avec la phénylhydrazine des phénylhydrazones colorées en jaune et dont les chlorhydrates cristallisés sont caractérisés par leur faible solubilité.

Procédé de préparation de colorants monoazoïques pour laine dérivés de l'acide picramique, par les Farbwerke, Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst s/Mein. — (Br. allemand 116980, 5 août 1898.)

Ces colorants résultent de la combinaison de l'acide diazopicramique avec l'acide β-naphtylaminesulfonique. Traités sur fibre par des chromates alcalins, ils fournissent des nuances vert olive qui se distinguent par une remarquable solidité aux alcalis et au lavage.

Ce sont principalement les colorants dérivés des acides naphtylaminesulfoniques $\beta_1\alpha_3$, $\beta_1\beta_3$, $\beta_1\beta_4$ et les acides disulfoniques $\beta_1\beta_2\beta_3$, qui sont les plus intéressants.

Procédé de préparation d'un colorant disazoïque primaire dérivé de l'acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol α_2 sulfonique, par l'Aktiengesellschaft für aniline fabrikation, à Berlin. — (Br. allemand 117147, 13 décembre 1898. — Addition au brevet 110619, du 9 novembre 1897.)

Dans le brevet 110619 [2] les auteurs ont décrit des colorants disazoïques noirs qui dérivent de l'$\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol α_2 sulfonique et qui renferment comme composants des dérivés chlorés, nitrés ou chloronitrés de l'o-amidonaphtol.

Dans la présente addition, on remplace l'o-amidophénol par l'acide nitroamidosalicylique. Le colorant ainsi obtenu donne sur laine des nuances noires qui acquièrent une remarquable solidité par un traitement aux chromates.

Procédé de préparation de colorants jaune orangé de la série de la naphtacridine, par l'Aktiengesellschaft für anilin fabrikation, à Berlin. — (Br. allemand 117065, 30 novembre 1899.)

Le procédé consiste dans l'alkylation des colorants des brevets allemands 104667, 104748, 108273, au moyen des éthers simples des alcools, ou bien au moyen des alcools et d'acides minéraux.

Exemple : On chauffe à l'autoclave, 10 kilogrammes d'amidotoluinaphtacridine du brevet 104667 [3] avec 24 kilogrammes d'alcool méthylique, et 12 kilogrammes d'acide chlorhydrique, pendant plusieurs heures à 160-170°. On laisse refroidir, distille l'excès d'alcool et dissout le colorant dans l'eau d'où il est précipité par le sel marin.

Il constitue une poudre orangé, soluble dans l'eau, avec une fluorescence jaune verdâtre.

Préparation d'un colorant vert teignant le coton sans mordant, par les Farbenfabriken, Bayer et C°, à Elberfeld. — (Br. allemand 117066, du 20 avril 1899.)

Le procédé consiste à condenser le dinitrochlorobenzène avec des dérivés monométhylés des diamines, ou des dérivés diméthylés dissymétriques, puis à fondre le produit ainsi obtenu avec du soufre et des sulfures alcalins.

Exemple : On chauffe dans une marmite en fer, 75 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé avec 30 kilogrammes de soufre ; quand la température a atteint 90-100°, on ajoute 15 kilogrammes de diméthyl-m-amidodinitrodiphénylamine

$$AzO^2 - C^6H^3(AzO^2) - AzH - C^6H^4 - Az(CH^3)^2$$

(1) *Moniteur scientifique*, 1900, brevets, p. 96.
(2) Voir *Moniteur scientifique*, 1900, brevets, p. 233.
(3) Voir *Moniteur scientifique*, 1900, brevets, p. 35.

On agite la masse constamment et chauffe à 150-160° jusqu'à ce que la masse soit devenue solide. A ce moment, on élève la température lentement à 280-290° et la maintient pendant une heure.

La masse ainsi obtenue teint le coton sur bain de sel et de sulfure de sodium en vert olive qui devient plus vif par une oxydation sur fibres.

Préparation des acides p-amidophénylglyoxyliques et de leurs dérivés, par Bœhringer et Löhne, à Waldhof. — (Br. allemand 117168, du 11 avril 1900. — Addition au brevet 117021, du 5 avril 1900.)

Dans le brevet 117021 (1) les auteurs décrivent la préparation de ces acides glyoxyliques en partant des acides tartroniques correspondants.

On a trouvé, dans la suite, qu'il n'est pas nécessaire d'isoler d'abord ces acides tartroniques, mais qu'on peut employer directement les produits de condensation des bases aromatiques avec l'alloxane, dont les acides tartroniques dérivent, et, de plus, qu'on peut réunir la condensation, puis la transformation des acides tartroniques en acides glyoxyliques par oxydation en une seule opération.

Il suffit, lors de la préparation des aminophényltartronyluréides, d'ajouter un oxydant tel que le bioxyde de manganèse, le bioxyde de plomb, etc.

Procédé de préparation de colorants disazoïques primaires dérivés de l'$\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtolsulfonique, par la Badische anilin et Soda fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 116899, 25 avril 1899. — Addition au brevet 71199, du 24 avril 1891.)

Les colorants décrits dans ce certificat d'addition se rapportent au type

$$\underset{SO^3H}{C^{10}H^6} - Az = Az - \underset{SO^3H}{C^{10}H^4} - Az = Az - C^6H^4$$

dans lequel il faut s'arranger de façon que le diazoïque qui contient un groupe SO^3H se combine dans la molécule de l'amidonaphtol sulfonique, du côté du noyau qui renferme lui-même un groupe sulfonique.

L'autre composant peut être soit de l'aniline, soit une autre amine de la série benzénique ou naphtalénique ou un amidoazoïque.

Procédé de préparation de colorants directs, par C. Rudolf, à Offenbach. — (Br. allemand 117073, du 14 mars 1900.)

Ces matières colorantes s'obtiennent en fondant avec du soufre et des sulfures alcalins les produits de condensation de certains nitrés avec le p-amidophénol. La condensation s'effectue en présence d'un condensant comme l'acide chlorhydrique, le chlorure de fer, etc.

On obtient ainsi des poudres noires solubles dans l'eau et qui teignent le coton non mordancé en nuances allant du violet au bleu noir.

Préparation d'un noir direct, par les Farbwerke, Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (Br. allemand 117188, 21 janvier 1898.)

Quand on traite la dinitronaphtaline $\alpha_1\alpha_4$ par une solution de 2 molécules de sulfure de sodium, on obtient une solution rouge qui teint déjà le coton, mais les nuances obtenues avec elle ne sont pas solides à l'air. On obtient une matière colorante d'une solidité remarquable quand on ajoute à la solution, du chlorhydrate d'ammoniaque et qu'on chauffe à ébullition. Il se précipite un colorant qui teint le coton en nuances noires solides à la lumière et au lavage.

Procédé de préparation d'un bleu direct, par les Farbwerke, Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (Br. allemand 117189, 21 janvier 1898.)

Ce colorant, comme le précédent, est obtenu au moyen de la dinitronaphtaline $\alpha_1\alpha_4$.

Exemple : On ajoute lentement 200 kilogrammes de dinitronaphtaline $\alpha_1\alpha_4$ à une solution de sulfure de sodium préparée en dissolvant 50 kilogrammes de soufre, 500 kilogrammes de Na^2S dans 500 litres d'eau et diluant ensuite à 2000 litres.

On chauffe lentement à 30°, puis à ce moment la chaleur de la réaction porte la température à 50°. Après environ 2 heures d'agitation, on filtre et à la solution filtrée froide on ajoute 500 kilogrammes d'une solution de bisulfite à 38 °/₀. La solution d'abord rouge devient très rapidement bleue ; après environ 12 heures de repos, on y ajoute 120 kilogrammes d'acide chlorhydrique et chauffe à 60-80°.

La matière colorante se précipite sous forme de poudre bleue, qu'on lave et sèche : elle teint le coton non mordancé en bleu très solide.

---

(1) Voir plus haut.

B. — BREVETS FRANÇAIS

Analysés par M. Thabuis

Procédé pour la fabrication de matières colorantes bleu noir contenant du soufre, cert. d'add. au brevet pris le 25 novembre 1898, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 283414. — 31 octobre 1899. — 20 février 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer à 150-200° avec du soufre et des sulfures alcalins les produits de condensation de l'acide p-amidosalicylique avec l'acide 1.4.5 nitrochlorobenzènesulfonique et de l'acide p-amidosalicylique avec l'acide nitrochlorobenzoïque (1.4.5).

Procédé de préparation de matières colorantes sulfurées, par The Clayton aniline company Limited, rep. par Lombard-Bonneville. — (Br. 298193. — 14 mars 1900. — 28 juin 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à oxyder les orthodiamines, les o-amidophénols, les dioxybenzènes et leurs dérivés amines hydroxylés, ou autres produits de substitution, etc., en introduisant le groupe S^2O^3H.

On obtient ainsi des colorants importants, si on oxyde davantage ces produits intermédiaires et si l'on chauffe en solution acide, on a des colorants substantifs très solides, teignant le coton non mordancé en bain sulfuré alcalin. Si cette dernière oxydation a lieu en présence d'un phénol, d'une amine, d'un aminophénol, d'une diamine ou d'un oxyphénol de la série aromatique, ou encore en présence de la substance qui a servi à préparer l'acide thiosulfurique, ces composés prennent part à la formation des matières colorantes et ces dernières possèdent les mêmes propriétés que les précédentes. On peut remplacer l'acide thiosulfurique par l'hydrogène sulfuré, mais la substitution n'a rien d'avantageux. La quantité d'acide thiosulfurique employé varie, mais n'a pu être déterminée exactement. En général, le composé ortho est dissous dans la quantité juste nécessaire d'acide, pour que la solution soit légèrement acide au papier imprégné de rouge congo. L'oxydation se fait au moyen d'une solution de bichromate contenant un équivalent d'acide sulfurique par atome d'oxygène disponible. La quantité d'oxygène dépend de celle de thiosulfate employé. En général, pour 1 molécule de dérivé ortho et 1 ou 2 molécules de thiosulfate, on emploie 1 molécule et demie à 3 molécules d'oxygène. On peut mélanger tous les composés en une fois ou les ajouter successivement.

Description. — Exemple : Colorant brun avec l'orthophénylènediamine. — Dissoudre 168 kilogrammes d'o-phénylènediamine dans 163 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 38,5 de gaz chlorhydrique pour 100 et 1000 litres d'eau. Ajouter une solution de 187 kilogrammes de thiosulfate de sodium dans 300 litres d'eau, et on oxyde en versant 1 750 litres d'une solution de bichromate de sodium contenant 163 grammes de bichromate et 50 grammes d'acide sulfurique concentré par litre. On maintient à 10-20° C., en ajoutant de la glace. On introduit ensuite 146 kilogrammes d'acide sulfurique concentré dilué dans 1 000 litres d'eau. On laisse reposer 1 à 2 heures; puis, on ajoute encore 500 litres de la solution précédente de bichromate. Enfin, après addition de 380 kilogrammes d'acide sulfurique concentré, on porte à l'ébullition jusqu'à précipitation de la matière colorante; filtrer, laver et sécher. Poudre brun café, insoluble dans l'eau et les acides, soluble légèrement dans les alcalis caustiques ou carbonatés, très soluble dans les sulfures alcalins. Teint le coton non mordancé, en bain de sulfure, en brun très intense et très solide au lavage. On augmente la solidité par passage au bain de cuivre ou d'acide chromique.

Colorants contenant du soufre et teignant le coton non mordancé en brun violet, par Société pour l'industrie chimique, à Bâle, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 298201. — 14 mars 1900. 28 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer les acides oxyalphyldinitrométasulfonique ou leurs dérivés avec des polysulfures alcalins ou un mélange équivalent de sulfure alcalin et de soufre; 2° sulfuration des produits de condensation du métaamidophénol, du paraamidophénol, de l'o-amidophénol et des amidocrésols, ainsi que des dérivés métasulfonés et carboxylés de tous ces corps avec les acides dinitrochlorobenzolsulfoniques 4 : 6 : 1 : 2 et 2 : 6 : 1 : 4, à l'aide du tétrasulfure de sodium ou un mélange équivalent de monosulfure et de soufre à 140-200° C. On prépare l'acide dinitrochlorobenzolsulfonique 4 : 6 : 1 : 2, en introduisant dans 8 parties d'acide sulfurique à 20 $^0/_0$, 2 parties de p-nitrochlorobenzol sans refroidir. On élève la température en agitant à 120° C., et, en maintenant cette température jusqu'à ce qu'une tâte prélevée sur la masse se dissolve dans l'eau. Après refroidissement de la masse jusqu'à 25-50° C., on y introduit 2 parties d'un mélange à parties égales d'acide nitrique et d'acide sulfurique. On chauffe lentement à 90° C., et on maintient cette température environ 4 heures, jusqu'à ce qu'une tâte précipitée par le chlorure de sodium se dissolve en jaune dans la soude caustique, le dérivé mononitré se dissolvant dans la soude sans coloration. On verse alors sur la glace et on précipite par le chlorure de sodium cristallisé de sa solution aqueuse en aiguilles brillantes, incolores, 1 atome de chlore est très lobile et est facilement substituable, même à froid. 1 partie de cet acide 4 : 6 : 1 : 2 et 0,25 p. d'acétate de sodium sont dissoutes dans 7,5 p. d'eau, à une température de 90° C. On ajoute 0,28 p. de métamidophénol à l'état de base. On chauffe un peu à l'ébullition. Il se forme une liqueur jaune brun; filtrer à chaud et précipiter par NaCl, le corps cristallise en aiguilles jaune brun.

Description. — 10 parties de l'acide m-oxyphényldinitroanilinesulfonique, 18 parties de tétrasulfure de sodium ou un mélange de 20 parties de sulfure de sodium cristallisé et 8 parties de soufre sont fondues ensemble et on porte la température dans l'espace de 10 heures à 200° C. On peut employer la masse sèche directement. Teint le coton non mordancé, en bain de chlorure de sodium, en nuances foncées, en brun violet et en nuances claires, en gris rougeâtre, solides aux acides et au lavage et à la lumière.

Procédé de préparation de matières colorantes substantives vertes, par Société J. R. Geigy, à Bâle, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 298655. — 27 mars 1900. — 10 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner des composés monoazoïques dérivés de l'o-chloraniline et de l'acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol-β_2-β_3-sulfonique avec le tétrazodiphényl et avec le phénol ou l'acide salicylique.

Description. — *Exemple :* Dissoudre 12,8 kil. d'o-chloraniline dans 500 litres d'eau et 30 kilgrammes d'acide chlorhydrique à 21° Bé. On ajoute de la glace et diazote avec 7 kilogrammes de nitrite de sodium. On laisse couler dans la solution un volume du sel de soude de 32 kilogrammes d'acide-α_1-α_4-amidonaphtol-β_2-β_3-disulfonique. Quand la réaction est terminée, on neutralise par addition de carbonate sodique. On précipite le colorant par le sel de cuisine et l'on filtre. On mélange la pâte avec une solution du tétrazo de 18 kilogrammes de benzidine, puis on ajoute une solution de 30 kilogrammes de carbonate sodique. Quand la réaction est terminée, on additionne 9 kilogrammes de phénol dissous dans 100 litres d'eau et 4 kilogrammes de soude caustique. On agite, puis on chauffe à 90° C., et l'on précipite par le sel de cuisine. Teint le coton non mordancé en vert intense.

Cert. d'add. au brevet précédent 298655 (18 juillet. — 30 octobre.)

Objet du brevet. — Combinaison du composé intermédiaire avec l'acide α_1–α_4-amidonaphtol-β_2-β_3-disulfonique. Colorant bleu verdâtre très précieux.

Production de colorants solubles dans l'eau au moyen de dérivés halogénés des acides monoamidoanthraquinonemonosulfonique, par Société Badische anilin und soda fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 298819. — 2 avril 1900. — 18 juillet 1900.)

Objet du brevet. — D'après le brevet 294708, du 27 novembre 1899, on élimine le groupe sulfo par action du chlore ou du brome sur les acides sulfoconjugués des diamidoanthraquinones et on obtient des dérivés halogénés. L'acide nitroanthraquinonemonosulfonique α'_{n} et β'_{n} de Clauss (*Ber.*, t. XV, p. 1514), réduit, donne des dérivés amidés qui, traités par le chlore, ne perdent pas leur groupe sulfo et donnent des acides halogènes, qui sont des matières colorantes fournissant sur laine des nuances allant du rouge au brun. Condensés avec des amines aromatiques, ils donnent directement des colorants solubles dans l'eau, teignant la laine mordancée ou non en nuances de violet à bleu. On chauffe les acides avec l'amine aromatique jusqu'à ce que la couleur n'augmente plus.

Description. — *Exemple :* Dissoudre 50 kilogrammes d'α-amidoanthraquinonesulfonate de sodium dans 2 000 litres d'eau, ajouter à 70-80° C. 110 kilogrammes de brome, chauffer au bain-marie jusqu'à disparition du brome et précipiter l'acide bromé par le chlorure de sodium. Poudre rouge plus ou moins claire, peu soluble dans les alcalis, insoluble dans le benzène, soluble dans l'eau.

Production de matière colorante bleue au moyen de dinitronaphtaline-α_1-α_3, par Badische anilin und soda fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 299061. — 9 avril 1900. — 29 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer la dinitronaphtaline-$\alpha_1\alpha_3$, dissoute dans l'acide sulfurique à 66° Bé à 130° C., en présence de l'hydrogène sulfuré.

Description. — *Exemple :* Dissoudre dans une marmite en fer 100 kilogrammes de dinitronaphtaline-α_1-α_3 dans 200 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Bé. Chauffer à 130° C., agiter et introduire un courant d'hydrogène sulfuré pendant 8 à 10 heures, verser dans de l'eau. Le colorant se sépare en aiguilles noires. Filtrer et laver. Teint la laine non mordancée en belles nuances bleues, qui passent au vert par le bichromate.

Production de matières colorantes alcoylées de la série de l'acridine, par Société pour l'industrie chimique, à Bâle. — (Br. 299064. — 9 avril 1900. — 23 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Le procédé du brevet 241916, du 8 octobre 1894, ayant pour but la transformation de certains colorants difficilement solubles de la série de l'acridine et particulièrement du jaune d'acridine et de la benzoflavine en produits facilement solubles par leur traitement avec des agents alcoylants, s'applique d'une manière générale à tous les colorants de la série de l'acridine qui renferment les groupes amidés libres ou seulement partiellement substitués par un radical alcoyl. Ainsi, tous les dérivés de l'acridine peuvent être transformés, suivant le procédé signalé, en colorants alcoylés ou plus alcoylés de la série de l'acridine par l'introduction de groupes alcoylés. Dans ces colorants, leur nuance passe du jaune à l'orange et au rouge. Les acridines de formule :

a) Az — C(R) — C^6H^2(AzH²)(X)

(n°s 280164, 292099, brevets allemands 106719 et 107626; X désigne de l'hydrogène ou un radical alcoolique, R′ = de l'hydrogène ou un radical alcoolique alphylé, amidoalphylé. R un radical phényl, tolyl, naphtyl) :

b) Az(Alcoyl)(S) — C(R) — R′ ; C^6H^2(X)(AzH²)

c) Az — C — R′, avec R — Az(H)(Alcoyl) et R — AzH²   et   Az — C — R′, avec R — Az(Alcoyl)² et R — AzH²

de semblables colorants de la série de l'acridine, qui sont inconnus jusqu'à présent, peuvent être obtenus facilement par condensation de 1 molécule d'une monoalcoylmétadiamine et d'une métadiamine

dialcoylée d'une manière asymétrique avec 1 molécule du dérivé méthylénique de la métaphénylènediamine ou de la toluylènediamine :

d) Az — (R — H, Alcoyl) ; C — R' ; (R — Az — Alcoyl, H) et Az — (R — Az(Alcoyl)²) ; C — R' ; (R — Az — H, Alcoyl)

(brevets 205459, cert. d'add. du 27 juin 1892).
obtenus par condensation de 1 molécule d'une diméthylmétadiamine asymétrique avec 1 molécule d'une monoalcoylmétadiamineméthylénique.

Description. — *Exemple :* Préparation d'un dérivé d'une naphtacridine de formule ci-contre.

CH — Az — CH³ — AzH²

30 parties de naphtacridine sont mélangées peu à peu avec un mélange refroidi de 60 parties d'acide sulfurique à 66° Bé et 15 parties d'alcool méthylique et chauffées en agitant dans une chaudière émaillée pendant 3 heures environ à 160-180° C. On étend la masse fondue refroidie de 1 000 parties d'eau, on filtre à froid et on précipite par le chlorure de sodium ou le chlorure de zinc, ajoutés en petites quantités. Poudre brun rouge,facilement soluble dans l'eau; teint le coton tanné en nuances rouge brunâtre. On peut appliquer les éthers d'acides alphylsulfoniques, tels que, par exemple, les éthers alcoylés de l'acide benzolsulfonique, etc., pour l'alcoylation des dérivés de l'acridine. Des colorants de la série de l'acridine, dont les groupes amidés ont déjà été alcoylés, peuvent être transformés par leur traitement subséquent par des agents alcoylants convenables en dérivés de l'acridinium, l'alcoylation subséquente portant sur l'azote de l'acridine. Comme agents, les éthers des acides alphylsulfoniques halogénés peuvent être employés, ainsi que les alcoylsulfates, le diméthylsulfate et ses homologues. On peut aussi utiliser la réaction de Prud'homme, qui consiste à employer l'aldéhyde formique comme agent d'alcoylation sur certaines leucobases, puis alcoyler les dérivés de l'acridine.

Procédé de production de dérivés soufrés des endophénols à l'état pur, cert. d'addit. au brevet pris le 12 mars 1900, par Société pour l'industrie chimique, à Bâle, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 298075. — 3 avril 1900. — 25 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les indophénols sulfurés lavés à l'alcool et à l'eau avec de l'eau chargée de peroxyde d'hydrogène, d'air ozonisé ou d'air et de vapeur d'eau. Il y a échauffement, dégagement d'aldéhyde acétique et le colorant formé donne, avec les sulfures alcalins, un colorant bleu plus violacé, teignant le coton en violet bleu.

Description. — Laver, par exemple, 20 kilogrammes du colorant obtenu d'après le procédé du brevet principal avec poids égal ou double de peroxyde d'hydrogène à 2 ou 3 %.

Cert. d'add. au brevet précédent. — (Br. 298075. — 16 août 1900. — 20 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter à l'alcool ou autre dissolvant organique, à la substance à sulfure et au tétrasulfure de sodium ou autres polysulfures à introduire dans l'autoclave encore d'autres corps inorganiques ou organiques, tels que de l'ammoniaque, de l'aniline, de l'acide sulfanilique, de la phénylènediamine, etc , en opérant avec ou sans pression; puis on isole les colorants à la manière du brevet principal ou en les traitant par des oxydants faibles.

Production de matières colorantes de la série de la naphtaline dérivées de l'acide phtalique, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 299176. — 11 avril 1900. — 28 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Par l'action de l'anhydride phtalique sur les dialcoyl-m-amidophénols, on obtient facilement des acides dialcoyl-m-amidooxybenzoylbenzoïques, qui peuvent être condensés avec des acides phénol ou dioxynaphtalinesulfoniques, en donnant des matières colorantes acides, qui se rapprochent des rhodols de la naphtaline (Br. du 9 août 1899 et 14 février 1900). Les colorants les plus précieux sont ceux obtenus avec l'acide dialcoylmétaamidooxybenzoyl, di et tétrachlorobenzoïques d'une part (cet acide est obtenu par condensation du dialcoylmétaamidophénol avec les anhydrides chlorophtaliques) et l'acide chromotropique d'autre part. Par traitement au bichromate, les nuances semblables à la violamine obtenues sur laine sont transformées en bleu verdâtre solide au foulon.

Description. — *Exemple : Acide diéthyl-m-amidooxylbenzoyldichlorobenzoïque + acide chromotropique.* — Chauffer pendant 10 heures au réfrigérant ascendant 108,5 p. d'anhydride chlorophtalique, 82,5 p. de diéthyl-m-amidophénol, 650 parties de toluène. Le produit, après refroidissement, forme un sirop épais, dont on élimine le toluène par un courant de vapeur d'eau. On chauffe à l'ébullition avec une solution de 93 parties de carbonate sodique dans 1 000 parties d'eau, tout en y introduisant de la vapeur d'eau. L'huile, séparée par refroidissement de la solution de carbonate sodique et qui se compose d'un mélange du sel de soude du nouvel acide avec le diéthyl-m-amidophénol non attaqué, est purifiée par dissolution dans l'eau et précipitation par du carbonate de sodium, puis redissolution dans l'eau et enlèvement du diéthyl-m-amidophénol par l'éther. On précipite l'acide de son sel sodique par l'acide acétique ou chlorhydrique. Il est amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et le chloroforme.

On chauffe au bain d'huile à 140° C. pendant 10 heures 100 parties d'acide dichloré, 200 parties de sel chromotropique, 2 700 parties d'acide sulfurique à 50 %, sans remplacer l'eau évaporée, verse ensuite 6 000 parties d'eau, la matière colorante se précipite en bleu violet. Teint la laine en violet bleu avec le bichromate, elle vire au bleu verdâtre solide au foulon.

Production de matières colorantes trisazoïques bleues, par Société anonyme des produits Bayer, à Flers, par Croix (Nord), rep. par Thirion. — (Br. 299270. — 13 avril 1900. — 30 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Combinaison d'un diazo de la p-phénylènediaminemonoacidulée avec 1 molécule des acides α-naphtylamine-β-sulfonique de Clèves (α_1-β_3 ou α_1-β_4), rediazotation des amidoazos obtenus et combinaison des diazoazo ainsi produits avec une seconde molécule d'un acide de Clèves, rediazotation de l'amidodisazo résultant et recombinaison avec 1 molécule d'un acide mono ou disulfonique du naphtol. On peut remplacer une des deux molécules des acides de Clèves par 1 molécule d'α-naphtylamine. On peut éliminer le groupe acidylé. Teint le coton non mordancé en rouge bleuâtre et gris bleuâtre. Par rediazotation sur fibre, on obtient des nuances bleues pures.

Description. — Exemple : Diazoter 15 kilogrammes d'acétylparaphénylènediamine avec 7 kilogrammes de nitrite de sodium et de l'acide chlorhydrique. Couler le diazo dans une solution aqueuse de 25 kilogrammes du sel sodique de l'acide α-naphtylamine-β_3-sulfonique additionné d'un excès d'acétate de soude. Précipiter le colorant par le sel de cuisine, séparer par filtration, puis mélanger avec de l'eau et 35 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 20° Bé, refroidir, diazoter avec 9 kilogrammes de nitrite, filtrer. Le diazo est combiné avec 25 kilogrammes de sel sodique de l'acide α-naphtylamine-β_3-sulfonique; précipiter par HCl et filtrer. Rediazoter avec 9 kilogrammes de nitrite et 35 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 20 Bé, le diazoter, puis le mélanger à une solution froide de 25 kilogrammes du sel de soude de l'acide β_1-naphtol-β_3-sulfonique additionné d'un excès de carbonate de sodium. Précipiter le trisazo par le sel marin et filtrer.

Procédé pour la préparation d'une matière colorante bleue contenant du soufre, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 299510. — 20 avril 1900. — 6 août 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer avec du soufre et des sulfures l'acide p-amido-p-oxydiphénylaminecarbonique, obtenu au moyen de l'acide p-amido-p-oxydiphénylaminesulfonique en le chauffant avec des acides dilués sous pression.

Description. — Exemple : 20 parties d'acide p-amido-p-oxydiphénylaminecarbonique sont introduits dans une fusion de 100 parties de sulfure de sodium, 40 parties de soufre à environ 180° C. Le tout est chauffé à 160-200° C., jusqu'à commencement de solidification. On verse dans l'eau pour dissoudre, puis on acidule par un acide minéral dilué. Le colorant se sépare, on le redissout dans le carbonate de sodium. On l'oxyde par un courant d'air.

Colorant noir pour coton, par Société Actiengesellschaft für anilin fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 299531. — 21 avril 1900. — 8 août 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer avec du soufre et des sulfures alcalins l'amidooxyphénazine obtenus en oxydant la p-oxydiamidodiphénylamine (Nietzki, *Ber.*, XXVIII, p. 2974-75).

Description. — 10 kilogrammes d'amidooxyphénazine, 25 kilogrammes de soufre, 60 kilogramme de sulfure de sodium et un peu d'eau sont chauffés pendant plusieurs heures à 145° C., puis à 160-170° C., jusqu'à dessiccation. Teint le coton non mordancé en bleu noir intense.

Procédé de production d'un colorant noir pour coton, par Société Actiengesellschaft für anilin fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 299532. — 21 avril 1900. — 8 août 1900.)

Objet du brevet. — Fusion de l'acide amidooxyphénazinesulfonique avec du soufre et des sulfures alcalins. Cette amidooxyphénazine s'obtient par réduction de la dinitrooxydiphénylaminesulfo.

Description. — Exemple : 25 kilogrammes du sel sodique de l'acide amidooxydiphénazinesulfonique, 85 kilogrammes de sulfure de sodium, 35 kilogrammes de soufre, un peu d'eau sont chauffés à 140° C. plusieurs heures, puis à 160-170° C., jusqu'à dessiccation.

Procédé de préparation de colorants disazoïques secondaires en partant de l'acide p-nitro-p-amidodiphénylamine-o-m-disulfonique, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 299673. — 24 avril 1900. — 11 août 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer des disazoïques secondaires par combinaison de l'acide p-nitro-p-diazodiphénylamine-o-m-disulfonique, que l'on obtient en partant du produit de condensation de l'acide p-phénylènediaminesulfonique avec de l'acide p-chloronitrobenzol-m-sulfonique, avec 1 molécule d'α-naphtylamine, rediazotation et combinaison finale avec des amines des phénols, notamment l'α et le β-naphtol, l'α, la β-naphtylamine, etc.

Description. — Exemple : 38,9 kil. d'acide nitroamidodiphénylaminedisulfonique sont diazotés avec 6,9 kil. de nitrite, 130 kilogrammes d'acide chlorhydrique, le précipité obtenu est introduit dans une solution aqueuse de 14,3 kil. d'α-naphtylamine et 11 kilogrammes d'acide chlorhydrique, neutraliser avec de l'acétate de soude; au bout de 12 heures, l'amidoazo est séparé ; on filtre et on redissout dans la soude. On rediazote à 5° C., avec 7 kilogrammes de nitrite et 30 kilogrammes d'acide chlorhydrique. On laisse reposer quelques heures le diazoazosulfo formé. On l'introduit dans une solution de 22 kilogrammes d'acide α_1–α_3-naphtolsulfonique. Teint la laine en noir bleu.

Procédé de préparation des dérivés de nitronaphtaline provenant de la combinaison de 1 : 4 chloronitronaphtaline, par Raison commerciale chemische fabrik Griesheim Electron, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 299693. — 25 avril 1900. — 13 août 1900.)

Objet du brevet. — Procédé basé sur ce fait que les atomes de chlore de la 1 : 4 chloronitronaphtaline sont facilement remplacés par un groupe hydroxyle, alkyloxy, amide, alkylamidé.

Description. — *Exemple :* 10 kilogrammes de 1 : 4 chloronitronaphtaline sont chauffés 20 heures environ en autoclave à 150-155° C., en agitant avec une solution de 10 kilogrammes de carbonate sodique dans un mélange de 50 litres d'alcool et 150 litres d'eau, filtrer pour séparer les impuretés.

Procédé de production d'un colorant noir pour coton, par Société Actiengesellschaft für anilin fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 299721. — 26 avril 1900. — 14 août 1900.)

Objet du brevet. — Chauffer le dinitrophénol 1 : 2 : 4 avec du soufre et des sulfures alcalins.

Description. — Faire bouillir 25 heures environ dans un récipient à réfrigérant ascendant, 30 kilogrammes de dinitrophénol, 125 kilogrammes de sulfure de sodium, 45 kilogrammes de soufre, 150 litres d'eau. Précipiter la matière colorante par un acide minéral ou par un courant d'air.

Cert. d'add. au même brevet. — (Br. 299721. — 2 mai 1900. — 27 août 1900.)

Objet du brevet. — Emploi du dinitrocrésol.

Fabrication par l'ammoniaque de la matière astringente et colorante de l'écorce de « Cuy-gia » « Rhizophora Mangle », par Lefeune. — (Br. 299740. — 9 mars 1900. — 14 août 1900.)

Procédé de production d'une matière colorante noire pour coton, par Société Actiengellschaft für anilin fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 299755. — 27 avril 1900. — 16 août 1900.)

Objet du brevet. — Traitement de l'acide picramique par le soufre et les sulfures alcalins.

Description. — Faire bouillir 14 kilogrammes du sel sodique de l'acide picramique, 60 kilogrammes de sulfure de sodium, 25 kilogrammes de soufre, 50 litres d'eau pendant 30 heures, isoler par un acide ou par un courant d'air.

Production d'une matière colorante noire pour coton, par Société Actiengesellschaft für anilin fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 299756. — 27 avril 1900. — 16 août 1900.)

Objet du brevet. — Chauffer la dinitrooxydiphénylamine avec du soufre et des sulfures alcalins.

Description. — 20 kilogrammes de dinitrooxydiphénylamine, 30 kilogrammes de soufre, 75 kilogrammes de sulfure de sodium, 75 kilogrammes d'eau sont bouillis pendant 30 heures. Teint le coton en noir bleu verdâtre, très stable et très intense.

Production d'une matière colorante noire pour coton, par Société Actiengesellschaft für anilin fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 299790. — 26 avril. — 17 août 1900.)

Objet du brevet. — Chauffer avec du soufre et des sulfures alcalins de l'acide picramique et la dinitrooxydiphénylamine en quantité équimoléculaire.

Description. — 25 kilogrammes de dinitrooxydiphénylamine, 20 kilogrammes de sel sodique de l'acide picramique, 75 kilogrammes de soufre, 200 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé, 175 litres d'eau, on fait bouillir pendant 30 heures.

Production d'une matière colorante noire pour coton, par Société Actiengesellschaft für anilin fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 299791. — 28 avril 1900. — 17 août 1900.)

Objet du brevet. — Chauffer avec du soufre et des sulfures alcalins poids équimoléculaires de dinitrophénol et dinitrooxydiphénylamine.

Description. — 25 kilogrammes de dinitrooxydiphénylamine et 16,7 kil. de dinitrophénol, 75 kilogrammes de soufre, 200 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé, 175 kilogrammes d'eau sont chauffés à l'ébullition pendant 30 heures.

Procédé pour la production de matières colorantes monoazoïques rouges et violettes pour laine, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — (Br. 300011. — 4 mai 1900. — 23 août 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer des matières colorantes pour laine au moyen d'un monoazoïque dérivé de l'o-amidophénol, de l'o-amidophénol-p-sulfo-o-p-disulfo, o-chloro-p-sulfo-p-nitro-o-sulfo-o-nitro-p-sulfo et du β-naphtol de la β_1-β_4-dioxynaphtaline-β_4-alkyloxy-β_1-naphtol-β-naphtolsulfo et carboxylé de l'amido-β-naphtol.

Description. — *Exemple :* 1,99 kil. d'acide o-amidophénol-p-sulfonique sont dissous dans une quantité suffisante d'eau. On ajoute 1,3 kil. d'acide chlorhydrique à 19° Bé, on fait le diazo avec 0,69 kil. de nitrite de sodium à 15° C. On verse la solution ainsi obtenue dans une solution froide de 1,5 kil. de naphtol et de 0,44 kil. de soude caustique et 2,5 kil. de carbonate sodique et on sépare par le chlorure de sodium.

Fabrication des gallocyaninesulfos, par Société Durand-Huguenin, rep. par Armengaud jeune. — — (Br. 300114. — 8 mai. — 27 août 1900.)

Objet du brevet. — Les gallocyanines ne se laissent pas sulfoner par les moyens ordinaires. Le seul moyen est celui du cert. d'add. du 31 octobre 1899, 227509. Cependant, les leucos de ces gallocyanines (Br. 280176, 30 juillet 1898) se laissent sulfoner directement par les procédés habituels. Les sulfos peuvent s'obtenir avec l'acide fumant, mais il est préférable d'employer la monochlorhydrinesulfurique. Ces leuco-gallocyaninesulfos teignent le coton chromé en rouge sans salir les blancs. En solution alcaline, ils s'oxydent à l'air.

Description. — *Exemple : Leucosulfo* de la leucoréine 2R, obtenu en traitant l'acide gallamique par le chlorhydrate de nitrosodiéthylaniline ou par le chlorhydrate de diéthylamidobenzine, 10 kilogrammes de leucoréine 2R, obtenue d'après le brevet 280176, sont introduits peu à peu, par agitation à la température ordinaire et sans laisser échauffer, dans 60 kilogrammes d'acide sulfurique à 10 % d'anhydride, puis le tout est laissé à lui-même jusqu'à ce qu'une tâte donne un abondant précipité par l'eau. L'opération dure de quatre à six jours ; on verse dans 1 000 litres d'eau glacée, on filtre après quelquesheures et on exprime.

Procédé de fabrication d'une matière colorante brune pour coton dérivant de la 1 : 8 dinitronaphtaline, par COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 300420. — 17 mai 1900. — 4 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer la 1 : 8 dinitronaphtaline avec le sulfure de sodium à une température élevée.

Description. — Exemple : 30 parties de 1 : 8 dinitronaphtaline finement pulvérisée sont mélangées à 210 parties de sulfure de sodium cristallisé et 50 parties d'eau. On chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution, puis on évapore à sec et l'on étend sur des plaques et chauffe à 160-180° pendant 5 à 6 heures.

Procédé de préparation d'une matière colorante sulfurée, capable de teindre le coton directement, par KALLE et C°, rep. par ARMENGAUD aîné. — (Br. 300771. — 29 mai 1900. — 14 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre entre 150 et 280° les eaux résiduaires de la préparation de la cellulose au sulfite, concentrée et neutralisée, avec du sulfure de sodium à l'abri de l'air.

Description. — Exemple : 30 kilogrammes de sulfure de sodium, dissous dans un peu d'eau dans un récipient en fer, sont additionnés de 20 kilogrammes de lessive résiduaire concentrée, débarrassée de la chaux à 28 Bé, on chauffe à 120° C. au bain d'huile. On ajoute 7 kilogrammes de fleur de soufre, et on chauffe graduellement à 150°; puis, quand la masse est devenue visqueuse, on chauffe de 150 à 160°, on porte à 180° C., jusqu'à dessiccation. On ajoute, pour teindre le coton, du chlorure de sodium ou du sulfate de sodium avec du sulfure de sodium. Teint le coton directement en brun foncé. On peut traiter ultérieurement par un sel de cuivre de fer ou de chrome.

Nouveau procédé d'extraction de l'indigo des plantes indigofères, par CALMETTES, directeur de l'Institut Pasteur, à Lille, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 300826. — 31 mai. — 17 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant : 1° à écraser les plantes indigofères; 2° à recueillir la bouillie dans des bacs profonds remplis d'eau privée de sels calcaires, pour empêcher la précipitation de l'indigo; ces bacs sont munis d'agitateurs; 3° On passe au filtre presse, on envoie la liqueur dans des caisses couvertes, contenant de très petites quantités de chaux, de baryte, de magnésie ou d'un carbonate alcalin ou alcalino-terreux, pour faciliter la précipitation de l'indigo par un courant d'air, par une chute en cascade; enfin, on recueille l'indigo, on le sèche à 75° C., il contient 5 à 7 % d'eau. Le liquide est envoyé dans des bacs à oxydation. Ce procédé donne 6,600 à 8 kilogrammes d'indigo par 1 000 kilogrammes de plante et l'on peut aller même jusqu'à 10 kilogrammes avec des plantes de qualité supérieure, récoltées immédiatement après la floraison, il titre de 80 à 81 % d'indigo.

Procédé de fabrication de matières colorantes substantives pour coton et solides à l'alcali et aux acides et à la lumière, par COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 300890. — 1er juin 1900. — 19 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à copuler le diazo de la primuline avec le dérivé du 5-pyrazolone, dont le groupe méthyle en position 4 n'est pas substitué. Ces colorants sont de nuance jaune à orangé rouge. Pour les obtenir, on emploie l'acide sulfo diazoté de la primuline base et divers pyrazolones, tels que le 1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone-1-p sulfophényl-3-méthyl-5-pyrazolone, etc.

Description. — 75 kilogrammes d'acide primulinesulfo sont diazotés avec 7 kilogrammes de nitrite, le tout dissous dans 1 000 litres d'eau et 36 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 38 % et 100 litres d'eau. On verse ensuite le diazo dans une solution de 27 kilogrammes de 1-p-sulfophényl-3-méthyl-5-pyrazolone, 30 kilogrammes de carbonate sodique et 100 litres d'eau, puis on précipite par le chlorure de sodium.

Procédé de production de colorants azoïques sur mordants, par SOCIÉTÉ GESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 300958. — 5 juin. — 20 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner les métadiamines substituées avec les diazos de l'acide picramique. Les colorants sont plus stables et leur pouvoir égalisateur est supérieur à ceux du brevet allemand 112819.

Description. — 22,4 kil. de sel sodique de l'acide picramique sont diazotés avec 69 kilogrammes de solution de nitrite et 20 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 116. La solution est coulée dans une solution aqueuse de 14,5 kil. de chlorophénylènediamine ($ClAzH^2AzH^2$ 1 : 2 : 4). Après quelques heures, on ajoute 5,3 kil. de carbonate sodique. On précipite par le chlorure de sodium. Teint la laine chromée en brun foncé.

Procédé de production de matières colorantes, par RUDOLPH, chimiste, à Offenbach-sur-Mein, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 300970. — 5 juin. — 20 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant : 1° à condenser le p-amidophénol avec son chlorhydrate; 2° à condenser les produits obtenus avec du soufre et des sulfures.

Description. — On chauffe à 180-210° C. pendant 5 à 6 heures, ou à 170° C. pendant 10 heures, 11 parties amidophénol, 11 parties de chlorhydrate. On épuise le produit par l'acide chlorhydrique dilué. Il reste le produit de condensation, peu soluble dans la lessive de soude; 2° 33 parties de p-amidophénol, 15 parties de chlorhydrate sont chauffées à 170-180° C. pendant 10 heures On reprend par l'acide chlorhydrique, on filtre, on chauffe à l'ébullition avec de l'acétate de sodium jusqu'à cessation de précipité. On filtre, le nouveau composé reste sur le filtre; 3° 1 partie de p-amidophénol, une demi-partie de chlorhydrate sont chauffées lentement avec 0,6 p. d'o-nitrophénol à 145° C., puis à 160-170° C. pendant quelques heures; 4° 12 parties du produit (1) sont chauffées avec 30 parties de sulfure de sodium, 4 parties de soufre à 180-220° C. pendant plusieurs heures. Teint le coton non mordancé en noir en bain alcalin, en présence de chlorure de sodium.

Production de colorants vert bleu de la série anthracénique, par Société Badische anilin und soda fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 301033. — 7 juin 1900. — 20 septembre.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à halogéner les produits dérivés de la 1 : 5 diamidoanthraquinone et de ses isomères et de l'aldéhyde formique à condenser avec des amines aromatiques, puis à sulfoconjuguer les colorants obtenus, solubles dans l'eau en matières colorantes, teignant la laine non mordancée en vert bleu très solide.

Description. — *Exemple :* Le dérivé obtenu par le procédé du brevet 294830, au moyen de 100 kilogrammes d'une pâte à 10 % de diamidoanthraquinone est délayé dans 150 litres d'eau, puis traité à la température ordinaire par 45 kilogrammes de brome jusqu'à disparition de la matière première; on filtre le dérivé bromé insoluble. La liqueur obtenue est précipitée par le chlorure de sodium ou de potassium. On filtre de nouveau. On fait bouillir 10 kilogrammes de ce dernier dérivé bromé avec 160 kilogrammes de p-toluidine, jusqu'à ce que la fonte soit vert bleu, ce qui a lieu après 4 à 5 heures de chauffe. Laisser refroidir, ajouter 500 kilogrammes d'alcool, chauffer doucement pour dissoudre la toluidine, laver, refroidir, séparer le produit de condensation. On chauffe 1 partie de ce produit avec dix à vingt fois son poids d'acide sulfurique à 66° Bé, ou d'acide monohydrate, ou d'acide fumant faible pendant 12 heures à 40-50° C., on isole par le chlorure de sodium. Teint la laine non mordancée en vert bleu.

Production de colorants disazoïques au moyen de naphtylènediamine α_1-α_3, par Société Badische anilin und soda fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 301103. — 9 juin 1900. — 25 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer des disazos mixtes de la tétrazonaphtaline α_1-α_3, contenant 1 molécule d'acide salicylique et 1 molécule d'amine ou de phénol, le deuxième composant n'exerçant d'influence que sur la nuance. Ces colorants tirent bien sur mordants.

Description. — *Exemple : Colorant avec* α_1-α_3-*naphtylènediamine, acide salicylique, acide* β_1-β_3-*naphtolsulfonique.* — Préparer le titrage de la naphtylènediamine (Br. all 39954) au moyen de 23 kilogrammes de naphtylènediamine-$\alpha_1\alpha_3$, couler dans la solution de 13,3 kil. d'acide salicylique et 80 kilogrammes de carbonate sodique dans 500 litres d'eau. Au bout d'un quart d'heure, on ajoute en agitant, dans le mélange qui contient en suspension le corps intermédiaire ci-dessus, une dissolution de 25 kilogrammes de β_1-β_3-naphtolsulfonate de sodium dans 2000 litres d'eau. Ajouter pendant plusieurs heures et filtrer.

Procédé de production d'un composé leuco-sulfuré, par Société Actiengesellschaft für anilin fabrikation rep. par Chassevent. — (Br. 301240. — 14 juin. — 28 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Lorsque l'on chauffe le diamidophénol ($OHAzH^2AzH^2$) avec une solution de soufre et de sulfure alcalin, le produit obtenu contient deux groupes amidés de plus. Pour obtenir ce produit, il suffit de chauffer en évitant d'employer un excès de sulfure.

Description. — *Exemple :* Dissoudre 124 kilogrammes de diamidophénol ou bien un mélange à parties équimoléculaires de chlorhydrate de diamidophénol et de carbonate sodique dans 750 litres d'eau chaude. Ajouter 60 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé, 30 kilogrammes de soufre dans 90 litres d'eau; faire bouillir. Le produit se sépare en lamelles brillantes C'est la leucothionoline.

Procédé pour la production de nouveaux colorants de la série de l'acridine et de nouveaux produits intermédiaires pour la production de colorants, par Société anonyme de produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 301256. — 14 juin. — 29 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Préparation de dérivés asymétriques alcoylés de l'acridine pour la teinture du cuir en partant des dérivés du tétramidodiphénylméthane ou de ses homologues asymétriquement di ou trialcoylés. Ces bases peuvent être obtenues par l'action de la formaldéhyde, 1 molécule sur 1 molécule d'une métadiamine asymétriquement alcoylée et 1 molécule de métadiamine non ou monoalcoylée. Ce procédé consiste à introduire d'abord deux groupes nitrés dans les dérivés alcoylés correspondants au diamidodiphénylméthane et à transformer les produits nitrés en tétramidodiphénylméthane alcoylé.

Description. — *Exemple :* 24 kilogrammes de diméthyldiamidophénylorthotolylméthane bien sec sont dissous dans 200 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Bé. On verse lentement dans la solution une solution de 21,5 kil. d'acide nitrique à 40° Bé dans 50 litres d'acide sulfurique monohydraté en agitant bien à une température de 50° C. Verser sur la glace, neutraliser la plus grande partie de l'acide par le carbonate sodique. Le composé dénitré se précipite en cristaux rouge brique, puis on recristallise dans l'acétone et l'on l'obtient sous forme de paillettes fusibles à 159-160° C. On prend 1 kilogramme du composé dinitré, on le dissout dans 5 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 36 %. On réduit avec 21 kilogrammes de poussière de zinc en refroidissant avec de la glace. On précipite le dérivé par la soude caustique. On fait cristalliser dans le chloroforme. Paillettes incolores, fusibles à 177° C. On transforme en dérivé de l'acridine en chauffant avec de l'eau en vase clos ou ouvert avec addition de chlorure de zinc, ou d'un acide minéral, pour faciliter la réaction et éliminer l'ammoniaque. On peut oxyder la leucobase par l'air ou par le perchlorure de fer.

Procédé de préparation d'un nouvel acide et des matières colorantes qui en dérivent, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 301530. — 22 juin. — 6 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un acide chloroamidophénolsulfonique par sulfonation et nitration du p-dichlorobenzène en faisant bouillir l'acide dichloronitrosulfonique avec des alcalis et réduisant finalement l'acide nitrochlorophénolsulfonique ainsi formé. On peut sulfoner, puis nitrer ou inversement.

Description. — *Exemple :* 147 kilogrammes de dichlorobenzène sont sulfonés en les chauffant pen-

dant 12 heures à 100° C. dans un vase avec 147 kilogrammes de monohydrate, en remuant bien jusqu'à ce qu'une tâte se dissolve clairement dans l'eau, et ne contienne plus de p-dichlorobenzène. On dilue dans la glace et on précipite par le chlorure de potassium. Mais on peut transformer directement la masse de sulfonation. On prend 147 kilogrammes d'oléum à 20 %, on fait couler peu à peu 245 kilogrammes d'acide nitrant contenant 27 % d'acide nitrique. La température monte de 75 à 80° C. On achève la réaction en chauffant au bain-marie pendant 2 à 3 heures. On isole à la manière ordinaire en transformant en sel de chaux, puis en sel sodique, qui est en petits cristaux rouge jaune. L'acide p-chloro-o-nitré est réduit en prenant 29,7 kil. de sel disodique. On ajoute 30 kilogrammes d'acide chlorhydrique et peu à peu 20 kilogrammes de zinc. On refroidit et on précipite par le chlorure de sodium. 24,5 kil. de p-chloro-o-amidophénolsulfonate de sodium sont diazotés avec 7,2 kil. de nitrite et 30 kilogrammes d'acide chlorhydrique. On ajoute la solution diazoïque à la solution de 25 kilogrammes de l'acide p-amidonaphtolsulfonique et 30 kilogrammes de carbonate sodique, on chauffe ensuite à 100° C. et on précipite par le chlorure de sodium. Teint la laine en bain acide en brun rouge. Un passage en bichromate donne des tons bleu noir fort solide au foulon et à la lumière.

Production de nouvelles matières colorantes dérivées des oxazines et teignant du bleu violet au bleu verdâtre, cert. d'add. au brevet pris le 9 mars 1898, par Société Durand-Huguenin. — (Br. 275798. — 15 juin. — 30 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer des colorants en faisant réagir l'acide sulfureux à l'état de sulfite neutre ou de bisulfite en autoclave sous pression et à l'abri de l'air sur l'anilidogallocyaninesulfonique.

Description. — *Exemple :* 50 kilogrammes du sulfo de la gallocyanine provenant de l'action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur la gallamide, 400 litres d'eau et 40 kilogrammes de sulfite neutre de sodium sont introduits successivement dans un autoclave émaillé. On laisse quelque temps à la température ordinaire, puis on chauffe quelques heures à 100° C. La transformation est achevée quand la masse fournit du violet noir au contact de l'air.

Production de colorants amidoammonium azoïques, par Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation rep. par Chassevent. — (Br. 301793. — 2 juillet 1900. — 11 octobre.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer des colorants ammonium azoïques en combinant la diméthyl-m-toluylènediamine :

$$C^6H^3\begin{cases} Az(CH^3)^2 \\ CH^3 \\ AzH^2 \end{cases}$$

avec certains diazos et en transformant les colorants ainsi obtenus en les dérivés correspondants de l'ammonium par l'action des halogènes alcoylés ou d'autres agents alcoylants. Cette transformation a lieu généralement nettement et sans difficulté. Déjà à la température ordinaire, le groupe diméthylamidé est converti dans le groupe ammonium trialcoylé, tandis que le groupe amidé n'est pas attaqué, mais seulement aux températures élevées. Il suffit donc de dissoudre la base du colorant azoïque dérivé de la diméthyl-m-toluylènediamine dans un dissolvant indifférent et d'additionner la solution ainsi préparée d'alcoylhalogénés ou de l'éther diméthysulfonique. Teint le coton mordancé au tannin en jaune orangé, rouge ou violet intense, très stable. Les nouveaux colorants peuvent encore être diazotés et combinés à d'autres composants convenables. La diméthyl-m-toluylènediamine s'obtient par nitration de la diméthyl-m-toluidine et réduction subséquente. Fusion : 52° C.

Description. — On dissout 25,4 kil. à l'état de base libre obtenue en combinant le diazobenzène avec proportion équimoléculaire de dimétyl-m-toluylènediamine dans 100 kilogrammes de nitrobenzène, on y ajoute 13 kilogrammes d'éther diméthylsulfurique à la température ordinaire et même en refroidissant un peu. La masse s'échauffe et se sépare sous forme de cristaux. On élimine le nitrobenzène, on alcalinise, on filtre. De la solution claire, le carbonate de benzèneazoamidophényltriméthylammonium se sépare en cristaux jaune orange solubles dans l'eau en jaune.

Procédé de traitement des plantes indigofères par la diastase, par Geugnier et Valette, chimistes, 7, rue de Lesseps, Paris. — (Br. 302169. — 13 juillet 1900. — 21 octobre.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner les plantes indigofères de laccase ou autres ferments oxydants et même d'un peu d'eau oxygénée.

Procédé pour la fabrication de matières colorantes azoïques noires pour coton, par la Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 302499. — 25 juillet. — 6 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer des matières colorantes azoïques noir violet pour coton en diazotant au moyen de 1 molécule d'acide nitreux les acides p-amidobenzèneazo-α-naphtylaminesulfonique obtenus en diazotant la p-nitraniline respectivement de la p-amidoacétanilide et en la copulant avec les acides α-naphtylaminesulfoniques, qui se laissent copuler dans la position "4" et en réduisant complètement et saponifiant ensuite, et copulant en solution alcaline les amidoazodiazoïques obtenus avec 1 molécule d'acide amidonaphtolsulfonique G; 2° Transformation des matières colorantes trisazos noir foncé en traitant les mêmes par 1 molécule d'acide nitreux et en copulant la combinaison monodiazoïque ainsi obtenue avec 1 molécule d'une m-diamine; 3° préparation de matières colorantes trisazoïques noir foncé ci-dessus en diazotant les acides p-amidobenzèneozo-α-naphtylaminesulfo ci dessus au moyen de 1 molécule d'acide nitreux et en copulant en solution alcaline la combinaison amido-azodiazoïque obtenue avec 1 molécule de chrysoïdine préparée avec 1 molécule d'acide amidonaphtol G. diazoté et de 1 molécule d'une métadiamine.

Production de colorants tirant sur mordants appartenant à la série de la phtaléine, par MANUFACTURE LYONNAISE DE MATIÈRES COLORANTES, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 302725. — 2 août. — 12 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Condensation des acides oxybenzoylbenzoïquesalcoylés ou alphylés avec le pyrogallol, l'acide gallique, le tannin, l'acide résorcylique, l'acide gallamique, teignant le coton et la laine mordancés en violet rougeâtre ou bleu rougeâtre, très solides au foulon et à la lumière.

Description. — Dissoudre à environ 90° C. 28,5 kil. d'acide diméthylamidooxybenzoylbenzoïque (Br. 245593) dans 120 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Bé, 30 litres d'eau. Chauffer à 100°, introduire peu à peo 15 kilogrammes de pyrogallol, porter à 110° C., laisser réagir 4 à 5 heures. Dissoudre dans 300 litres d'eau chaude. Le colorant se sépare par refroidissement.

Préparation de colorants azoïques, par SOCIÉTÉ BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, rep. par BLÉTRY. — (Br. 302877. — 8 août. — 16 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants solides au moyen des acides périnaphtylènesulfoniques consistant, soit à traiter d'abord l'acide en solution ou en suspension faiblement acide, par l'acétone et ensuite par 1 ou 2 molécules d'un diazo, ou bien à traiter à l'acétone le colorant mono ou disazoïque obtenu au moyen des acides naphtylènediaminesulfoniques.

Description. — Exemple : Préparation d'un colorant acétonemonoazoïque de l'acide α_1-α_4-naphtylènediamine-α_2-α_3-sulfonique au moyen d'α-naphtylamine. — Dissoudre à 60-70° C. 119 kilogrammes d'acide α_1-α_4-naphtylènediamine-α_2-α_3-sulfonique et 26 kilogrammes de carbonate de sodium cristallisé dans 2 500 litres d'eau et reprécipiter par addition de 75 kilogrammes d'acide chlorhydrique concentré. Immédiatement après, introduire lentement sous la surface du liquide 30 kilogrammes d'acétone, en ayant soin d'agiter.

La condensation de l'acide α_1-α_4-naphtylènediamine-α_2-α_3-sulfo avec l'acétone effectuée, refroidir la liqueur à 0° et couler dans le diazo une solution préparée avec 71,5 kil. d'α-naphtylamine. On peut dissoudre l'acide α-naphtylènediaminesulfo dans l'eau additionnée de carbonate sodique, aciduler faiblement par addition d'acide acétique, refroidir et introduire la solution diazonaphtaline. Chauffer après combinaison à 60-70° C. Neutraliser l'acide chlorhydrique par de l'acétate sodique, ensuite condenser avec l'acétone.

Production d'un colorant azoïque violet, par SOCIÉTÉ BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, rep. par BLÉTRY. — (Br. 302778. — 8 août. — 16 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer un colorant azoïque violet par copulation diazoïque de l'acide 1 : 8 amidonaphtol 5 : 7 disulfo avec l'α-naphtylamine. Ce colorant teint la laine non mordancée en belles nuances violettes. Il égalise bien et est très solide à la lumière et aux alcalis.

Description. — Exemple : Dissoudre dans l'eau froide 34,1 kil. de 1 : 8 amidonaphtol 5 : 7 sulfonate de sodium. Ajouter 25 kilogrammes d'HCl à 30 %, diazoter à froid au moyen d'une solution de 7,2 kil. de nitrite de sodium. Précipiter le diazo par addition de chlorure de sodium, filtrer et presser. Reprendre dans de l'eau et ajouter à une pâte peu épaisse, contenant 15 kilogrammes de naphtylamine (base) très divisée ; puis, quand le colorant est terminé, aciduler par HCl pour enlever l'excès d'α-naphtylamine, puis précipiter par le sel marin.

Cert. d'add. au brevet précédent. — (Br. 302778. — 15 octobre 1900. — 16 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Emploi de l'acide 1 : 8 amidonaphtol 4 : 7 disulfonique. La nuance du colorant est plus bleuâtre que l'autre.

Procédé pour la fabrication de nouveaux acides rhodamines sulfoniques, par COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 303177. — 21 août 1900. — 23 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à sulfoner les dialkylrhodamines asymétriques, difficilement solubles dans l'eau et provenant de la condensation de quantités équivalentes d'acide dialcoylamidooxybenzoylbenzoïque (1 molécule d'acide phtalique + 1 molécule de dialcoyl-m-amidophénol) avec des m-amidophénols. On sulfone avec six fois leur poids d'acide fumant à 20-35 % à une température pas trop élevée, 35 à 40° C. pendant 12 heures.

Production de colorants azoïques, par BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, rep. par BLÉTRY. — (Br. 303184. — 22 août 1900. — 23 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Les amines donnent, avec l'acide sulfureux, des éthers, des phénols, les diamines des éthers des amidophénols (Br. 297464, 21 février 1900). Ces éthers donnent des azos que l'on peut copuler avec les phénols, amines, etc. Les colorants nouveaux ont la formule générale :

$$\begin{array}{l} y - Az = Az - R \\ | \\ OSO^2Na \end{array}$$

y représente un reste amidophénol et R une amine ou un phénol. Ces colorants sont plus solubles que ceux dérivés de l'amidophénol. On peut enlever le reste sulfureux par les alcalis ou les oxydants ; si l'on opère sur fibre, on emploie l'acétate de cuivre, ce qui rend la nuance plus solide.

Description. — Exemple : Chauffer à 90-95° C. dans une marmite munie d'un agitateur 100 kilogrammes d'une solution à environ 20 % de 1 : 8 naphtylènediamine 4 sulfonate de sodium avec 120 kilogrammes d'une solution de bisulfite à 40 Bé. La réaction est terminée lorsqu'il ne reste plus d'acide naphtyldènesulfonique libre. On ajoute alors de l'acide chlorhydrique en faible excès et on chasse l'acide sulfureux par l'ébullition.

Description. — 22,3 kil. d'éther sulfureux sont dissous dans 500 litres d'eau et additionnés de 7,1 kil.

de nitrite et 25 kilogrammes d'HCl à 32 %. Le diazo est versé dans 14,4 kil. de β-naphtol dissous dans 1 000 litres d'eau, additionnée de 41 kilogrammes d'hydrate de sodium et 33 kilogrammes d'acétate sodique cristallisé, séparer le colorant à la manière ordinaire.

Procédé de fabrication de nouveaux produits de sulfonation des matières colorantes de la série du bleu Victoria, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 303197. — 22 août. — 23 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à sulfoner les produits indiqués pour les transformer en anhydrides, en chauffant légèrement pendant quelque temps une solution de bleu Victoria laissée pendant 24 heures en contact avec l'acide sulfurique.

Description. — Exemple : 100 parties de bleu Victoria B sont dissous dans 2 000 parties de monohydrate. Après 24 heures, on verse la solution sur de la glace et l'on filtre. Le produit est insoluble dans l'eau et les alcalis, facilement soluble dans l'acide sulfurique et dans une solution de savon. Teint en bleu le coton mordancé au tannin.

Production de dérivés bromés de la série de l'anthraquinone, par Société Badische anilin und soda fabrik rep. par Blétry. — (Br. 303074. — 17 août. — 22 novembre 1900.)

Objet du brevet. — En traitant la β-amidoalizarine en solution dans l'acide sulfurique concentré et en présence de l'acide acétique glacial par le brome, à une température élevée, on obtient une monobromo-β-alizarine. Si on opère en présence de l'acide sulfurique dilué à la température ordinaire, il se produit un bromoanthragallol.

Description. — Exemple : 1° 10 kilogrammes de β-amidoalizarine, 200 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Bé sont chauffés à 156° C. On introduit peu à peu en agitant 8 kilogrammes de brome dissous dans 10 kilogrammes d'acide acétique glacial. Au bout de 1 heure, la réaction est terminée, on laisse refroidir et on verse dans 1 000 litres d'eau, on filtre et sèche. Aiguilles brunes, fusibles à 287° C.; 2° 100 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Bé, 10 kilogrammes de β-amidoalizarine sont mélangés, verser après réaction sur 300 litres d'eau glacée, introduire 9 kilogrammes de brome. Agiter 10 heures, puis chauffer à l'ébullition et filtrer. Aiguilles rouge brique, fusibles à 225° C.

Production de colorants sulfurés allant du violet au bordeaux, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 303307. — 18 août 1900. — 23 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer avec du soufre et des sulfures alcalins des dérivés oxy contenant un anneau anisique avec l'amidooxyphénazine. On obtient un colorant de nuance bordeaux violacé. Les groupes alcoyles ou alphyl contenus dans l'azine modifient la couleur très sensiblement.

Description. — Exemple : Introduire peu à peu 10 kilogrammes d'amidooxyphénazine dans 50 kilogrammes de sulfure de sodium et 20 kilogrammes de soufre, 10 litres d'eau, chauffer à 90-100° C., puis à 140-150° C., jusqu'à ce que la matière se dissolve avec une coloration violet noir dans l'eau et qu'une goutte ne fasse plus d'auréole jaunâtre sur le papier. On termine par une température de 170° C. pour dessécher complètement.

Production d'acide 1 : 8 **amidonaphtol** 4 **sulfonique,** par Société Badische anilin und soda fabrik. — (Br. 303241. — 24 août 1900.— 26 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer l'acide 1 : 8 amidonaphtol 4 sulfonique sous forme de son éther sulfureux ou à l'état libre en traitant l'acide 1 : 8 naphtylènediamine α-sulfonique, soit simultanément, soit successivement, par l'acétone et le bisulfite et saponification essentielle.

Description. — Exemple : (Voir le brevet 292882, 28 septembre 1899). Dissoudre 238 kilogrammes d'acide 1 : 8 naphtylènediamine-α sulfonique dans 1 000 litres d'eau et quelques solutions d'alcali. Ajouter 2 000 kilogrammes de bisulfite à 40° Bé, 60 kilogrammes d'acétone. Chauffer à 60-65°. Il se produit une coloration intense brun jaune, puis, au bout d'une demi-heure environ, porter à 95-100° et maintenir jusqu'à solubilité dans HCl.

C. — BREVETS ANGLAIS

Analysés par M. Wahl

Préparation de nouveaux colorants dérivés de l'anthraquinone, par les Farbenfabriken, Bayer et C°, à Elberfeld. — (Br. anglais 23968. — 1er décembre 1899. — 20 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Ce procédé consiste à traiter les amidoanthraquinones ou leurs dérivés sulfonés par l'aldéhyde formique en présence d'acide sulfureux ou de ses sels.

Description. — Dans cette réaction il est probable qu'il se forme des acides méthylsulfoniques de la forme

AzH — CH^2 — SO^3H

CO

CO

SO^3H — CH^2 — AzH

Exemple : On chauffe à la température de 40-50°C en agitant constamment :
100 parties d'une pâte de 1-5 diamidoanthraquinone à 10 %.
300 parties d'eau, 10 parties d'une solution de formaldéhyde à 40 %.
20 parties d'une solution de bisulfite de soude à 40 % et 40 parties d'acide chlorhydrique à 33 %.
La diamidoanthraquinone se dissout lentement avec une coloration rouge. On filtre et précipite le nouveau colorant par du sel marin.
C'est une poudre brune très soluble en rouge dans l'eau et qui teint la laine sur bain acide en un rouge bleuâtre solide aux alcalis.
L'analyse du produit répond à la formule

$$C^{14}H^6O^2 \begin{cases} AzH - CH^2 - SO^3Na \\ AzH - CH^2 - SO^3Na \end{cases} + 2H^2O$$

De la même manière l'amidoanthrarufine donne un composé qui teint la laine en bleu très pur.
Remarque. — Ce procédé n'est qu'une application à un cas particulier de la réaction générale découverte par M. Prudhomme [1].

Préparation de nouvelles matières colorantes de la série de l'anthracène, par la Badische anilin et Soda fabrik, à Ludwigshafen.— (Br. anglais 25089.—18 décembre 1899.— 20 octobre 1900.)
Objet du brevet. — Condensation d'une nitroanthraquinonesulfonique ou d'un mélange de ces acides, avec une amine primaire en particulier la p-toluidine.
Description. — La nitration des acides anthraquinonemonosulfoniques donne naissance à deux isomères nitrés, qui se distinguent par leur différence de solubilité dans l'eau, le produit le moins soluble étant désigné par α et le plus soluble par β. (Claus. *Berichte*, XV, p. 1514.)
Ces deux isomères, ou bien le mélange brut, chauffé avec des amines primaires se combine pour donner des nouveaux colorants qui teignent la laine chromée ou non en nuances allant du rouge au violet et au brun.
Exemple : Dans une marmite munie d'un agitateur on fond 100 parties de p-toluidine avec 10 parties d'acide β-nitré, on chauffe jusqu'à l'ébullition et continue jusqu'à ce que la nuance n'augmente plus d'intensité. Pour isoler le produit de la réaction on laisse refroidir le mélange jusqu'à 80° et on ajoute 150 parties d'alcool et laisse refroidir. Le précipité qui se forme consiste en nitré non altéré, mélangé d'un peu de matière colorante, on filtre et précipite par l'éther, la matière colorante se dépose sous forme de poudre cristalline.
Voir le brevet allemand correspondant, n° 113011, analyse dans le *Moniteur* [2], dans lequel il est dit que dans cette réaction il est probable que le reste de l'amine se substitue au groupe nitré.

Procédé pour séparer le méta du paracrésol, par F. Raschig, à Ludwigshafen s/Rhin. — (Br. anglais 25269. — 20 décembre 1899. — 27 octobre 1900.)
Objet du brevet. — Séparation basée sur la différence de stabilité des acides meta et paracrésol sulfonique vis-à-vis de la vapeur d'eau surchauffée.
Le mélange des crésols est sulfoné et traité par la vapeur d'eau surchauffée à 120-130° l'acide métacrésol sulfonique est décomposé en métacrésol qui distille tandis que le paracrésolsulfonique reste dissous.
Voir brevet français 292760, analysé dans le *Moniteur Scientifique* [3].

Préparation de nouveaux colorants noirs substantifs, par la Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denys.— (Br. anglais 1150.— 18 janvier 1900.— 3 novembre 1900.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir le chlorure de soufre sur l'aniline, le phénol de crésol, et combinant ensuite ce produit avec des mélanges de composés nitrés et poly-amidés.
Description. — *Exemple* : On chauffe pendant 2 heures à 130-150° un mélange de 5 à 6 kilogrammes de chlorure de soufre avec 3 kilogrammes de chlorhydrate d'aniline, on ajoute ensuite 3 kilogrammes de p-phénylènediamine et 2 kilogrammes de p-nitraniline on élève la température à 190° et on la maintient pendant 6 heures. On laisse ensuite refroidir et ajoute 25 à 30 kilogrammes de sulfite de soude et on chauffe de nouveau à 150-175' pendant 8 heures.
Le produit refroidi est usé directement en teinture. Il doit donner sur coton non mordancé un noir intense.

Production de nouveaux colorants azoïques pour coton, par les Farbenfabriken, Bayer et C° à Elberfeld. — (Br. anglais 24296. — 6 décembre 1899. — 3 novembre 1900.)
Objet du brevet. — Préparation d'un colorant azoïque pour coton, en combinant 1 molécule de l'acide α_3 dioxy β_1 dinaphtylamine β_4 disulfonique dont la constitution est probablement

SOH³ — [naphtalène] — Az — [naphtalène, β_1, β_4, α_3] — SO³H
OH OH

avec 2 molécules d'un diazoïque.

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, 1898, brevets, p. 210. — (2) *Moniteur Scientifique*, 1901, brevets, p. 67.
(3) *Moniteur Scientifique*, 1901, brevets, p. 55.

Description. — Cet acide dinaphtylamine disulfonique s'obtient en chauffant l'acide amidonaphtolsulfonique avec des sulfites ou bisulfites. Les acides de cette catégorie ont la propriété de se combiner avec 1 ou 2 molécules de diazoïques pour donner des colorants directs qui teignent le coton en nuances allant du rouge au bleu pur.

Ainsi, on obtient, avec :

1 molécule	d'aniline.	un rouge.
2 »	d'aniline.	rouge bleuâtre.
2 »	de xylidine.	un bleu rougeâtre.
2 »	de β-naphtylamine	un violet.
2 »	d'un éther phénolique p amidé.	un bleu.

La préparation de ces colorants ne présente pas de difficultés.

Préparation de colorants du groupe des phtaléines, par Meister, Lucius et Brünning. — (Br. anglais 24953. — 15 décembre 1899. — 3 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Condensation des acides alkylamido-oxybenzoylbenzoïques avec des alphylamidophénols, puis sulfonation des produits ainsi obtenus.

Description. — Les acides alkylamidooxybenzoylbenzoïques se condensent avec des alphylamidophénols tels que la métaoxydiphénylamine pour donner des phtaléines. Ces nouveaux colorants sont d'une basicité moindre et teignent en nuances plus bleues, ils sont facilement sulfonés et les produits sulfonés teignent la laine et la soie sur bain acide en rouge ou violet.

Pour les préparer, il suffit de chauffer les composants avec un agent déshydratant comme le chlorure de zinc, l'acide phosphorique, ou l'acide sulfurique concentré ; si l'on a soin de prendre de l'acide sulfurique à 66° Bé, la condensation et la sulfonation se font en une seule opération.

Exemple : On chauffe dans une marmite émaillée, à 160-170° pendant 5 à 6 heures en agitant constamment, 3 parties d'acides diméthylamidooxylbenzoylbenzoïque, 2-84 parties de métaoxydiphénylamine et 10 parties de chlorure de zinc. La masse douée d'un brillant métallique est pulvérisée, quand elle est froide, lavée avec un peu d'acide chlorhydrique dilué, pour enlever le chlorure de zinc, puis filtrée et séchée.

Quand on emploie comme agent de condensation l'acide sulfurique à 66° Bé, on verse le tout dans l'eau, lave et sèche. L'acide sulfonique ainsi obtenu est peu soluble dans l'eau ; il teint la laine sur bain acide en rouge magenta solide aux alcalis.

Préparation d'éthers carbamiques, par les Farbenfabriken, Bayer et C°. — ((Br. anglais 25059. — 18 décembre 1899. — 3 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Préparation d'uréthanes des alcools secondaires en traitant : 1° ces alcools par le chlorure de cyanogène ou l'acide cyanique, ou bien 2° en traitant des éthers carboniques neutres de ces alcools par l'ammoniaque.

Description. — Dans la deuxième méthode de préparation qui consiste à traiter par l'ammoniaque les éthers neutres de la forme

$$CO\begin{matrix}\diagup OR\\ \diagdown OR\end{matrix}$$

on obtient de meilleurs rendements lorsque les radicaux alcooliques R ne sont pas identiques. Dans le cas de l'éther éthylméthylpropylcarbonique la réaction se passe suivant l'équation

$$\begin{matrix}C^2H^5O\diagdown \\ \begin{matrix}CH^3\diagdown\\ C^3H^7\diagup\end{matrix}CHO\diagup\end{matrix}CO + AzH^3 = \begin{matrix}CH^3\diagdown\\ C^3H^7\diagup\end{matrix}CHO - CO - AzH^2 + C^2H^5OH$$

Ces méthanes sont employés comme produits pharmaceutiques, ils ont des propriétés soporifiques.

Préparation de nouvelles matières colorantes azoïques et de produits servant à les préparer, par la Badische anilin et Soda fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. anglais 1227. — 19 janvier 1900. — 10 novembre 1900.)

Objet de brevet. — 1° Préparation d'acide nitrométaphénylènediaminesulfonique en sulfonant la métadichlorobenzine, nitrant l'acide sulfonique et traitant ensuite par l'ammoniaque à haute température ; 2° Emploi du nouveau produit pour la préparation de matières colorantes.

Description. — Ce nouvel acide nitrométaphénylènediaminesulfonique n'est pas préparé par sulfonation directe de la nitrométaphénylènediamine. On part du dichlorobenzène qui est d'abord converti en acide sulfonique (Beilstein et Kurbatow, *Annalen*, 182, p. 97), et l'acide sulfonique traité par le mélange sulfonitrique donne un dérivé nitré, qui, chauffé avec l'ammoniaque fournit l'acide nitrométaphénylènediamine sulfonique.

Le nouveau produit donne des colorants de beaucoup de valeur quand on le combine aux diazoïques des bases sulfurées, primuline déhydrothiotoluidine.

Exemple : Préparation de l'acide nitrométadichlorobenzènesulfonique. On ajoute 1500 parties de métadichlorobenzine à 4150 parties d'acide sulfurique fumant à 23 % SO^3, en ayant soin de ne pas dépasser 70°. On chauffe alors au bain-marie jusqu'à ce que la sulfonation soit terminée, c'est-à-dire que le produit soit soluble dans l'eau. On laisse refroidir et on nitre au moyen d'un mélange de 2500 parties d'acide sulfurique fumant à 13 % SO^3 et 725 parties d'acide nitrique à 94 % ; la température s'élève pendant cette opération vers 70-80°. Le tout est ensuite mis au bain marie pendant 2 heures

puis refroidi. La masse qui forme une pâte épaisse est diluée avec 10000 parties d'eau, la plus grande partie du nitré se précipite, pour l'isoler complètement on précipite le restant par du chlorure de potassium, dans ces conditions le sel de potassium se précipite. Pour convertir ce sel de potassium d'un dérivé dichloré en amidé, on chauffe 350 parties du sel de K avec 1200 parties d'ammoniaque à 30 %, dans un autoclave à 150° pendant 6 heures. Au bout de ce temps on laisse refroidir et le sel de K de la nitrométaphénylènediaminesulfonique se précipite à l'état cristallisé.

Le colorant obtenu en combinant la diazoprimuline avec cette nouvelle diamine est un jaune très brillant et très solide.

Production de nouveaux colorants dérivés de l'anthraquinone, par les Farbenfabriken, Bayer et C°, à Elberfeld. — (Br. anglais 23637. — 27 novembre 1899. — 10 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Ces colorants s'obtiennent en faisant réagir le chlorure de benzyle sur les acides sulfoniques des mono ou des diamidoanthraquinones ou leurs dérivés.

(Voir plus haut le brevet allemand correspondant, n° 115857).

Production d'une nouvelle matière colorante et de laques qui en dérivent, par la Badische anilin et Soda fabrik. — (Br. anglais 25511. — 23 décembre 1899. — 10 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Préparation du colorant β_1-naphtylamine α_1 sulfonique azo-β-naphtol et de ses sels pouvant servir de laques.

Description. — L'acide β_1 naphtylamine α_1 sulfonique n'a pas jusqu'ici trouvé d'applications pratiques car les colorants qui en dérivent sont sans intérêt. La combinaison avec le β-naphtol se distingue du composé correspondant de son isomère, l'acide β_1 naphtylamine α_2 sulfonique par la faible solubilité de ses sels métalliques.

Les sels alcalins sont très peu solubles dans l'eau même bouillante et les sels de zinc, de calcium, d'aluminium y sont insolubles. Aussi si ces sels ne peuvent pas s'employer dans la teinture, ils sont au contraire précieux pour former des laques, à cause de leur nuance vive et leur solidité.

Exemple. — On dissout 223 parties de β_1 naphtylamine α_1 sulfonique dans 120 parties de soude caustique (à 35 % NaOH) et 1000 parties d'eau. On ajoute à cette dissolution 69 parties de nitrite de sodium et on verse dans 350 parties d'acide chlorhydrique à 30 % HCl, dilué de son volume d'eau. Le diazoïque qui se sépare sous forme de cristaux jaune soufre est filtré et mélangé avec de l'eau pour en faire une pâte, puis ajouté à 150 parties de β naphtol dissous dans 120 parties de soude caustique et 400 parties d'eau. La matière colorante se forme de suite, après un certain temps on fait bouillir, filtre, et fait une pâte avec de l'acide chlorhydrique, filtre de nouveau et lave. L'acide libre forme des cristaux rouge brun un peu plus solubles que le sel de sodium.

Préparation de la laque. — On mélange 1 partie de l'acide libre sous forme de pâte avec 100 parties d'eau et une solution de 1 partie de chlorure de baryum dans 10 parties d'eau. On fait bouillir et ajoute 100 parties d'hydroxyde d'aluminium, filtre et sèche.

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes, par Léopold Cassella et C°, à Francfort. — (Br. anglais 25754. — 30 décembre 1899. — 10 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Fusion avec le soufre et les sulfures alcalins du produit obtenu en faisant agir les alcalis sur l'oxydinitrodiphénylamine.

Description. — L'oxydinitrodyphénylamine

OH —⬡— AzH —⬡— AzO^2
(with AzO^2 on the second ring)

obtenue en condensant le dinitrochlorobenzène avec le p-amidophénol, se transforme en un composé brun quand on la traite par les alcalis aqueux. Ce composé, chauffé ensuite avec du soufre et des sulfures alcalins donne un colorant jaune brun alors que l'oxydinitrodiphénylamine donnerait le *noir immédiat* dans les mêmes conditions.

Exemple : On fait bouillir une solution de 40 kilogrammes d'oxydinitrodiphénylamine dans 80 kilogrammes de soude caustique à 40° B et 240 litres d'eau jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque ; à ce moment on dilue et acidule par l'acide chlorhydrique pour précipiter le nouveau produit brun. A l'état sec il constitue une poudre noire amorphe, soluble dans les alcalis ; il est ensuite fondu avec le soufre et les sulfures alcalins.

Préparation d'un nouveau colorant noir, par la Badische anilin et Soda fabrik. — (Br. anglais 890. — 15 janvier 1900. — 17 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Traitement de la dinitronaphtaline 1-8 en solution dans l'acide sulfurique par l'hydrogène sulfuré ou un autre sulfure et la conversion du produit ainsi obtenu en un autre qui est plus soluble par un traitement au sulfite ou au bisulfite de sodium.

Description. — Le colorant connu sous le nom de naphtazarine ou noir d'alizarine, dérive de la dinitronaphtaline 1-8 ; le colorant du présent brevet dérive lui aussi de cette même dinitronaphtaline, mais il diffère de la naphtazarine.

Le nouveau colorant, sous forme de combinaison bisulfitique est très précieux pour l'impression du calicot, dans ce cas on l'imprime avec des sels métalliques, tels que l'acétate de chrome et l'on obtient ainsi des gris et des noirs remarquables par leur beauté et leur solidité. D'autre part, son prix de revient très bas permet de l'employer avantageusement à la place du campêche.

Exemple : On mélange dans un récipient en fer 100 parties de dinitronaphtaline 1-8 avec 1000 à 2000 parties d'acide sulfurique à 96 % H^2SO^4 et on chauffe le mélange à 130°C. Quand la dissolution

est à peu près complète on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré ; la couleur de la liqueur qui est d'abord jaune passe au rouge et un échantillon versé dans l'eau donne un précipité bleu noir qui est soluble dans les alcalis en bleu. On continue le traitement jusqu'à ce que des essais pris de temps en temps montrent qu'il ne reste plus de dinitronaphtaline inaltérée, ce qui a lieu généralement au bout de 6 à 8 heures. On laisse alors refroidir, verse dans l'eau fait bouillir et filtre, le produit ainsi obtenu renferme un peu de naphtazarine qui s'est formée pendant l'opération, on peut l'éliminer si l'on veut en faisant des extractions avec une solution d'alun.

Le produit est ensuite converti en une combinaison bisulfitique.

Préparation d'un colorant jaune orangé de la série des acridines, par l'Aktiengesellschaft für anilin fabrikation, à Berlin. — (Br. anglais 1820. — 29 janvier 1900 — 17 novembre 1900)

Objet du brevet. — Préparation de matières colorantes orangées en traitant les colorants du brevet 16474 de 1898, par les agents d'alkylation sous pression.

Description. — Dans le brevet anglais 16474, de 1898 (1) on a formé la préparation de dérivés de la naphtacridine de la forme :

(Rappelons que ces colorants s'obtiennent en faisant réagir le β-naphtol sur le produit de condensation de l'aldéhyde formique avec une métadiamine ou inversement.)

Quand on les traite par les alkylhalogènes ou l'alcool et un acide minéral on obtient les nouveaux produits.

Exemple : 10 kilogrammes de l'amidotolunaphtacridine du brevet 16474, sont chauffés sous pression à 160-170° avec 24 kilogrammes d'alcool méthylique et 12 kilogrammes d'acide chlorhydrique concentré pendant plusieurs heures. L'alcool est ensuite chassé par distillation et le résidu dissous dans l'eau est reprécipité par du sel marin. Le colorant teint le coton tanné en orangé.

Remarque. — Comparer ce brevet au brevet allemand n° 117065, analysé plus haut.

Perfectionnements dans la préparation de leuco-indigo, par la Badische anilin et Soda fabrik. — (Br. anglais 23123. — 20 novembre 1899, — 20 novembre 1900.)

Objet du brevet. — 1° Préparation de dérivés benzoylés ou formylés des éthers dialkylés de l'acide phénylglycocolleorthocarboxylé.

2° Transformation de ces composés en leuco-indigo en les traitant par la soude caustique.

Description. — *Exemple* : On chauffe en vase clos pendant 1 à 2 heures à 150° 1 partie de l'éther diéthylique de la phénylglycine orthocarbonique avec 2 parties d'acide formique à 90 %. On laisse ensuite reposer le mélange, on filtre et évapore dans le vide ; le résidu est repris par l'éther et agité avec la soude. En distillant l'éther le produit de la réaction reste comme résidu difficile à faire cristalliser. Sous l'influence de la soude canstique il donne l'indoxyle.

Perfectionnements dans la préparation de leuco-indigo, par la Badische anilin et Soda fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. anglais 23123 A, du 20 novembre 1899. — 20 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Traitement de l'éther diéthylique de l'acétylphénylglycocolle orthocarboxylé par des alcalis ou des terres alcalines ou de l'acide sulfurique et oxydant le leuco dérivé ainsi obtenu.

Description. — *Exemple I* : On mélange 3 parties d'éther diéthylique du phénylglycocolle orthocarboxylé avec 15 parties d'anhydride acétique et 1 partie d'acétate de soude anhydre et on chauffe à ébullition pendant 5 heures, distille l'excès d'anhydride acétique et verse dans une solution diluée de soude maintenue froide par de la glace. Le dérivé acétylé se précipite on le purifie par cristallisation si on le désire.

Exemple II : On fait bouillir pendant environ 1 demi-heure au réfrigérant ascendant. 1 partie de l'éther acétylé précédent et 50 parties d'ammoniaque aqueuse à 22 % AzH^3. Quand la réaction est terminée, on laisse refroidir, ajoute à la solution diluée une liqueur de soude contenant 20 % NaOH et on insuffle de l'air. L'indigo formé se sépare et est recueilli.

Procédé pour transformer l'indigo en une forme facilement réductible, par J. R. Geigy et C° à Bâle. — (Br. anglais 1293. — 20 janvier 1900. — 24 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Traitement de l'indigo par l'acide sulfurique concentré, à froid puis reprécipitation par l'eau ce qui lui donne un degré de finesse extrême qui en rend la réduction facile.

Remarque. — Nous avons déjà analysé dans le *Moniteur Scientifique*, 1901, brevets, p. 95, un brevet de la *Badische anilin et Soda fabrik* pour un procédé complètement identique. La date du brevet de la *Badische* est antérieure de 2 mois de celle du brevet Geigy, il a donc la priorité sur ce dernier.

Préparation de colorants bleu violet, par Meister, Lucius et Brünning, à Hœchst s/Main. — (Br. anglais 1761. — 27 janvier 1900. — 24 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants dérivés de l'ortholotyldiphénylméthane par oxydation des acides leuco-disulfoniques du dibenzylamidoorthotolyltetraméthyldiamidotriphénylméthane.

Description. — Ces colorants peuvent s'obtenir soit en condensant la dibenzylmétatoluidine avec les hydrols ou bien en condensant la métatoluidine, et benzylant ensuite, les leucobases dans tous les cas sulfonées avant l'oxydation.

Ces colorants sont remarquables par leur nuance plus bleue et leur solidité aux alcalis, comparés aux colorants correspondants de la dibenzylaniline.

Remarque. — Voir le brevet allemand correspondant n° 115653, analysé plus haut. Il est probable

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, 1900, brevets, p. 49.

que la nuance plus bleue, ainsi que la solidité aux alcalis, tiennent à la présence d'un groupe CH^3 en ortho par rapport au carbone méthanique.

Préparation de dérivés de l'indazol et de matières colorantes, par Léopold CASSELLA et C°, à Francfort. — (Br. anglais 23657. — 27 novembre 1899. — 24 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Préparation du dinitrophénylamidoindazol en chauffant le dinitrochlorobenzène avec l'amidoindazol en présence d'acétate de sodium. Transformation de ce nouveau produit en matières colorantes en le fondant avec du soufre et des sulfures alcalins.

Description. — *Exemple* : 13-3 kilogrammes d'amidoindazol et 20-3 kilogrammes de dinitrochlorobenzène sont chauffés en solution hydroalcoolique avec 25 kilogrammes d'acétate de sodium. Il se forme un produit de condensation dont la constitution est exprimée par la formule.

$$(AzO^2)^2C^6H^3Cl + AzH^2 - C^6H^3\langle{}^{CH}_{Az}\rangle AzH =$$

$$HCl + (AzO^2)^2 - C^6H^3 - AzH - C^6H^3\langle{}^{CH}_{Az}\rangle AzH$$

La solution est chauffée à ébullition pendant plusieurs heures, l'alcool est ensuite chassé par distillation et le dinitrophénylamidoindazol qui est insoluble dans l'eau est filtré. On peut le faire cristalliser dans l'alcool il constitue alors des cristaux rouge brun fondant à 261°.

Pour le transformer en colorants on peut le chauffer avec du soufre et des sulfures alcalins on obtient ainsi une matière colorante teignant le coton en nuances olive. Ou bien on peut auparavant le soumettre à la nitration, le colorant que l'on obtient avec ce produit nitré teint le coton en jaune orangé.

CH^3, AzH^2, AzO^2 (noyau benzénique)

Remarque. — Rappelons que l'amidoindazol s'obtient par réduction du nitroindazol lequel se prépare en diazotant la nitroorthotoluidine.

Mais d'après MM. Witt Nœlting et Grandmangin (*Berichte*, 23, p. 3635), on ne réussit pas à avoir un rendement théorique car il se forme toujours lors de la diazotation du β-nitrocrésol correspondant.

D. — BREVETS AMÉRICAINS

Analysés par M. JANDRIER

Matière colorante brune. ACTIEN GESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, à Berlin. — (Br. américain 657064. — 28 juin. — 28 avril 1900.)

Cette matière colorante est obtenue en combinant l'acide picramique diazotisé avec la chlorométaphénylènediamine ($ClAzH^2AzH^2 = 1, 2, 4.$) Le sel de sodium est soluble dans l'eau avec une coloration jaune-rouge. Dans l'acide sulfonique concentré il se dissout avec une coloration rouge-magenta. Sur la laine mordancée au chrome cette matière colorante donna des teintes brunes d'une grande intensité et extraordinairement solides au foulage et à la lumière.

Matière colorante rouge brun. ACTIEN GESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, à Berlin. — (Br. américain 657065. — 28 juin. — 28 août 1900.)

On obtient une matière colorante rouge-brun en combinant l'acide picramique diazoté avec la chlorophénylènediamine ($Cl.AzH^2.AzH^2 = 1, 3, 5.$) Le sel de sodium est soluble dans l'eau avec une coloration jaune-rougeâtre, il se dissout dans l'acide sulfurique concentré en donnant une coloration rouge-orangé passant au jaune par addition d'une petite quantité de glace.

Sur la laine chromée il donne des teintes brun-rouge.

Procédé de séparation des crésols. Fritz RASCHIG, à Ludwigshafen. — (Br. américain 656263. — 3 mars. — 21 août 1900.)

Le mélange de para et de métacrésol est sulfoné, puis traité par de la vapeur d'eau à une température telle que l'acide métacrésolsulfonique seul est décomposé.

Cette température est voisine de 120-130° C.

Procédé de préparation d'hydrocarbures aromatiques fluorés, Fried. VALENTINER, à Leipzig, Plagwitz. — (Br. américain 656229. — 30 avril 1897. — 21 août 1900.)

Certains dérivés diazoïques, traités par des composés fluorés, fournissent des hydrocarbures fluorés.

Procédé de préparation de l'acide tétraoxyanthraquinonedisulfonique. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Höchst s/Main. — (Br. américain 656463. — 12 avril 1898. — 21 août 1900.)

On transforme, au moyen d'acide sulfurique fumant, un acide anthraflavique en un dérivé disulfonique, qu'on nitre pour obtenir l'acide dinitrosulfonique. Ce dernier, traité par des agents de réduction, donne le diamido correspondant qui, oxydé convenablement, fournit l'acide tétraoxyanthraquinonedisulfonique. Les sels neutres des métaux alcalins sont solubles dans l'eau avec une coloration rouge, dans l'acide sulfurique avec une coloration jaune rouge. Sur coton, il fournit des teintes variant avec la nature des mordants, sur chrome, il donne des violets, sur alumine, il donne des rouges.

Procédé pour séparer le méta du paracrésol. Fritz RASCHIG, à Ludwigshafen. — (Br. américain 655117. — 4 octobre 1899. — 31 juillet 1900.)

Les crésols sont convertis en acides sulfoconjugués. Le p-sulfocrésol solide est séparé du m-sulfocrésol qui est liquide, puis les acides sont séparément traités par la vapeur d'eau.

Procédé de préparation de matières colorantes vertes triazoïques. John R. GEIGY et Cie, à Bâle. — (Br. américain 655013. — 24 avril. — 31 juillet 1900.)

On combine 1 molécule de la matière colorante monoazoïque obtenue en traitant par l'acide α_1-α^4-amidonaphtol-β_2-β_3-disulfonique le diazoorthochloraniline avec 1 molécule d'un dérivé tétrazoïque et 1 molécule d'un composé phénolique.

La matière colorante obtenue se présente sous la forme d'une poudre sombre à reflets bronzés verts: facilement soluble dans l'eau avec une coloration verte et dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration variant du violet au bleu noir, elle est difficilement soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther et le benzène.

Par réduction totale, la coloration disparaît entièrement et l'orthochloraniline peut être régénérée de la solution. Elle teint en vert le coton non mordancé.

Acides amidosulfoniques. Joseph TURNER, à Huddenfield. — (Br. américain 655529. — 2 septembre 1899. — 7 août 1900.)

Dans ce brevet peu explicite, on revendique l'emploi des acides amidosulfoniques obtenus en traitant par le bisulfite de sodium des corps nitrés phénoliques ou carboxyliques. Ces acides sont légèrement solubles dans l'alcool, à peu près insolubles dans la benzine, leurs sels de soude sont solubles dans l'eau. Ils peuvent être diazotés et combinés alors aux phénols.

Matière colorante noire sulfurée. ACTIENGELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, à Berlin. — (Br. américain 655659. — 8 mars. — 7 août 1900.)

Cette matière colorante est obtenue en faisant bouillir le dinitrophénol 1.2.4 avec une solution aqueuse de sulfure alcalin additionnée de soufre.

Elle est insoluble dans l'alcool, faiblement soluble dans l'eau renfermant des sulfures alcalins avec une coloration bleu verdâtre, par addition de soude caustique, cette coloration bleue s'accentue. La matière colorante est précipitée de cette solution aqueuse par les acides minéraux, acétique ou carbonique. Si on fait passer un courant d'air dans la solution aqueuse, elle se décolore et il se forme un précipité noir. Dans l'acide sulfurique concentré froid, cette matière colorante est très peu soluble, elle se dissout mieux à chaud, en donnant une solution variant du bleu verdâtre au bleu noir.

Dans l'acide sulfurique à 20 $^0/_0$ d'anhydride, elle se dissout avec une coloration bleu noir, cette solution donne, par addition d'eau glacée, un précipité noir.

Elle teint directement le coton en bleu intense.

Matière colorante sulfonée dérivée de l'anthraquinone. BADISCHE ANILIN ET SODA FABRIK, à Ludwigshafen, — (Br. américain 656081. — 15 mai. — 14 août 1900.)

Cette nouvelle matière colorante peut être obtenue en traitant par la paratoluidine l'acide β-mononitroanthraquinonesulfonique. Elle se dissout dans l'eau avec une coloration violette que les alcalis caustiques ou carbonatés n'altèrent presque pas, ces corps en excès précipitent la matière colorante de sa solution aqueuse. Elle se dissout avec une coloration bleu rouge dans l'alcool, brune dans l'acide sulfurique concentré.

Matière colorante azoïque jaune et procédé de préparation. BADISCHE ANILIN ET SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. américain 656120. — 29 mai. — 14 août 1900.)

On obtient une matière colorante jaune en combinant un thiazol diazoté avec un sel d'un acide nitrométaphénylènediaminesulfonique. Elle est soluble dans l'eau et donne sur coton non mordancé des teintes jaunes qui ne sont pas altérées lorsqu'on les traite pendant une demi-heure par une solution de chlorure décolorant à 1° Baumé.

Procédé de préparation d'acide propionylsalicylique. FARBENFABRIKEN, à Elberfeld. — (Br. américain 656435. — 23 octobre 1899. — 21 août 1900.)

Cet acide est obtenu par l'action de l'anhydride propionique sur l'acide salicylique ; il a pour formule :

$$C^6H^4\begin{cases} O-C(=O)-CH^2CH^3 \\ COOH \end{cases}$$

Il se présente sous la forme de feuilles brillantes fusibles à 95°. Il est difficilement soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène et le chloroforme; les alcalis ou un chauffage prolongé au contact de l'eau le décomposent en ses constituants. Le perchlorure de fer ne donne pas avec lui la réaction de l'acide salicylique. On se propose de l'employer contre la goutte et les rhumatismes.

Préparation d'un dérivé de l'acide amidonaphtolsulfonique. FARBENFABRIKEN, à Elberfeld. — (Br. américain 656646. — 2 avril. — 28 août 1900.)

Ce dérivé est obtenu en faisant passer un courant gazeux de phosgène $COCl^2$ dans la solution aqueuse du sel de sodium de l'acide β_1-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfonique.

L'acide libre formé a pour formule :

SO^3H — AzH — CO — AzH — SO^3H

OH OH

Le sel de sodium se présente sous la forme d'une poudre cristalline très légèrement rouge, facilement soluble dans l'eau, difficilement dans l'alcool, chauffé quelques heures avec vingt fois son poids d'acide chlorhydrique, il est décomposé et l'acide sulfurique initial est régénéré.

Il peut se combiner, soit avec 1, soit avec 2 molécules d'un composé diazoïque.

Procédé de préparation de l'acide anthranilique. Badische anilin et soda fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 661821. — 10 janvier. — 13 novembre 1900.)

L'orthonitrotoluène est traité par une solution d'alcali caustique, puis par un agent de réduction, le sulfure d'ammonium, par exemple.

Procédé de préparation de l'éther méthylique de l'acide anthranilique. Actiengesellschaft für anilin fabrikation, à Berlin. — (Br. américain 658768. — 11 novembre 1898. — 2 octobre 1900.)

On traite l'acide anthranilique par l'alcool méthylique et des acides, puis sépare l'éther du sel formé au moyen d'un alcali.

L'éther possède la constitution représentée par la formule :

$$C^6H^4 \begin{cases} (1)\ AzH^2 \\ (2)\ COOCH^3 \end{cases}$$

il forme des cristaux incolores présentant une fluorescence bleue ; il fond à 23°,5, se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, le benzène et les autres solvants organiques, ses solutions sont toutes fluorescentes, il est peu soluble dans l'eau, mais assez soluble dans les acides minéraux étendus ; il possède une odeur très intense, rappelant celle des fleurs d'oranger.

Procédé de préparation d'une matière colorante violet rouge. Badische anilin et soda fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 659565. — 24 juin 1899. — 9 août 1900.)

La di-alphyldiamidoanthraquinone est traitée au-dessous de 100° C. par l'acide sulfurique concentré, il se forme une matière colorante facilement soluble dans l'eau, sa solution, qui est rouge, ne change pas de couleur par addition de soude caustique ou de carbonate de soude, le sel marin en précipite la matière colorante. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'aniline chaude.

La 1-5-dianilidoanthraquinone donne, dans les mêmes conditions, une matière colorante se dissolvant dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration brun sale et possédant les propriétés générales spécifiées ci-dessus.

Procédé de préparation d'une matière colorante jaune rouge. Badische anilin et soda fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 659566. — 24 juin 1899. — 9 octobre 1900.)

En traitant la 1-5-dianilidoanthraquinone par l'acide sulfurique fumant, on obtient une matière colorante facilement soluble dans l'eau avec une coloration jaune rouge, tournant au bleu par addition d'alcalis, elle est à peu près insoluble dans l'alcool et l'aniline chaude et se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge.

Procédé de préparation d'une matière colorante sulfurée brune. Léopold Cassella et Cie, à Francfort-s/M. — (Br. américain 660067. — 29 août 1899. — 16 octobre 1900.)

On obtient des matières colorantes facilement solubles dans l'eau et donnant sur coton non mordancé des teintes brunes, susceptibles d'être diazotées en chauffant avec du soufre et des sulfures alcalins les dérivés polynitrés de l'oxyphényltolylamine. On peut, par exemple, chauffer l'amidocrésol avec du dinitrochlorobenzène, puis traiter par l'acide nitrique le produit obtenu et le chauffer ensuite avec du soufre et des sulfures alcalins.

Procédé de teinture au moyen des couleurs sulfurées. Léopold Cassella et Cie, à Francfort-s/M. — (Br. américain 660069. — 7 août. — 16 octobre 1900.)

On augmente l'intensité et la solidité des teintes obtenus au moyen des couleurs sulfurées, en traitant les fibres teintes par des solutions de sels chromeux.

Matière colorante vert jaune. Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, à Höchst-s/M. — (Br. américain 658593. — 15 décembre 1897. — 25 décembre 1900.)

On obtient des matières colorantes teignant en jaune les fibres végétales et animales en sulfonant les thiobases obtenues en chauffant du soufre avec la p-toluidine ou la xylidine, diazotisant ensuite les acides sulfoniques obtenus et les combinant avec des β-dicétones aliphatiques dérivées de CH^3 — CO — CH^2COX (X = alphyl, alkyl, alkyloxy et anilid).

La matière colorante résultant de la combinaison de l'acide diazoprimulinesulfonique avec l'acétoacétate d'éthyle se présente sous la forme d'une poudre jaune facilement soluble dans l'eau avec une coloration jaune pur, sans grande intensité et inaltérée par addition d'alcalis ou d'acides minéraux ; elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration jaune qui reste inaltérée par chauffage de la solution.

Sur laine, en bain acide, et sur coton, en bain neutre ou alcalin, elle donne des teintes jaunes à reflets verts très accentués.

Matière colorante sulfurée brune. Lépold Cassella et Cie, à Francfort-s/M. — (Br. américain 660058. — 16 juin 1900. — 16 octobre 1900.)

On chauffe avec un alcali caustique une dinitrooxydialphylamine de la constitution :

OH — C_6H_4 — AzH — $C_6H_3(AzO^2)$ — AzO^2

puis on fond le composé ainsi formé avec du soufre et des sulfures alcalins.

On obtient une matière colorante qui, à l'état sec, se présente sous forme d'une poudre noirâtre facilement soluble dans l'eau en présence d'alcalis caustiques ou de sulfures alcalins et donnant directement sur coton des teintes solides au lavage, résistant aux acides et aux agents d'oxydation.

Matière colorante sulfurée bleue. Farbwerke, à Höchst-s/M. — (Br. américain 660770. — 12 mai. — 30 octobre 1900.)

Cette matière colorante est obtenue en chauffant avec du soufre et des sulfures alcalins l'acide p-amido-p-oxydiphénylamine carboxylique de la formule :

OH — $C_6H_3(COOH)$ — AzH — C_6H_4 — AzH^2

et oxydant le leuco-dérivé obtenu.

Elle se présente, à l'état sec, sous la forme d'une poudre à reflets métalliques, difficilement soluble dans l'eau, se dissolvant dans l'acide sulfurique avec une coloration bleue ; elle teint le coton en bleu ; par traitement au moyen des réducteurs, le leuco-dérivé est régénéré.

Préparation du monoacétylindoxyle. B. Heymann et A. Herre, à Elberfeld, représentant Farbenfabriken. — (Br. américain 657539. — 28 septembre 1899. — 11 septembre 1900.)

Le diacétylindoxyle est partiellement saponifié par un chauffage convenable avec un agent approprié. Le monodérivé obtenu a pour formule probable :

C_6H_4 < Az — $COCH^2$; CH ; C — OH >

à l'état sec il se présente sous la forme d'une poudre cristalline fusible à 135°, facilement soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans la soude caustique étendue ; chauffé avec des alcalis et exposé à l'air, il fournit de l'indigo.

Matière colorante sulfurée bleue. Farbwerke, autrefois Meister Lucius et Brüning, à Höchst-s/Mein. — (Br. américain 657768. — 3 juin 1899. — 11 septembre 1900.)

On chauffe vers 160-200° avec du soufre et des sulfures alcalins la dioxyamidodiphénylamine, la masse est ensuite reprise par l'eau et la solution aqueuse traitée par des oxydants. A l'état sec, cette matière colorante se présente sous la forme d'une poudre brune cuivrée se dissolvant facilement dans l'eau avec une coloration bleue, les acides la précipitent de sa solution aqueuse. Dans l'acide sulfurique concentré, elle se dissout avec une coloration bleu vert sale ; de cette solution, l'eau la précipite. Elle teint en bleu le coton non mordancé.

Matière colorante sulfurée bleue. Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Bbüning, à Höchst s/Mein. — (Br. américain 657769. — 3 juin 1899. — 11 septembre 1900.)

Si dans la préparation ci-dessus on remplace la dioxyamidodiphénylamine par l'acide sulfoconjugué de la paraoxyparaamidodiphénylamine, on obtient également une matière colorante possédant des propriétés très semblables à celles de la matière colorante faisant l'objet du brevet ci-dessus.

Fonds de naphtol obtenus au moyen de savon de résine. John R. Geigy et Cie, à Bâle. — (Br. américain 657767. — 12 janvier. — 11 septembre 1900.)

Les fibres sont imprégnées d'une solution renfermant du naphtol et un mordant formé en majeure partie du sel de sodium de l'acide abiétique et obtenu en dissolvant à chaud de la colophane dans une lessive de soude caustique.

Dérivés des vinyldiacétone-alkamines. Chemische fabrik auf actien, autrefois E. Schering, à Berlin. — (Br. américain 657880. — 26 septembre 1896. — 11 septembre 1900.)

Les dérivés faisant l'objet du brevet ont pour composition probable :

R — O CH ; CH^2 — CH^2 ; $(CH^3)_2$C — CH — CH^3 ; Az — H

Dans cette formule, R représente un groupe acidylique et H lié à l'azote peut être remplacé par un groupe alcoylique. Les bases libres sont insolubles dans l'eau, par ébullition avec des solutions aqueuses ou alcooliques d'alcalis, elles se décomposent en donnant les alkamines correspondantes et l'acide dont le radical était représenté par R.

Elles forment avec les acides organiques ou minéraux des sels jouissent de propriétés anesthésiques.

La vinildiacétone alkamine est obtenue par réduction de la vinildiacétoneamine ; elle fond à 138°.

Matière colorante brune. Badische anilin et Soda fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 658055. — 18 juillet. — 18 septembre 1900.)

Cette matière colorante est obtenue en chauffant avec du soufre et des sulfures alcalins en dérivé,

déjà spécifié, de la diphénylamine. Elle donne sur coton des teintes brunes qui résistent très bien au vaporisage ainsi qu'à l'action des acides du chlore, etc. et qui sont améliorées par traitement en sulfate de cuivre et à l'acide acétique.

Matière colorante brune. MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Höchst-s/M. — (Br. américain 658286. — 21 juillet. — 18 septembre 1900.)

On obtient des matières colorantes teignant en brun le coton non mordancé en chauffant avec des sulfures alcalins les trinitronaphtalènes. Celle obtenue avec le 1-3-8-trinitronaphtalène se présente à l'état sec sous forme d'une poudre brunâtre facilement soluble dans l'eau.

Procédé de préparation de matières colorantes bleues dérivées du diphénylnaphtylméthane. FARBENFABRIKEN, à Elberfeld. — (Br. américain 658504. — 4 octobre 1899. — 25 septembre 1900.)

Ces nouvelles matières colorantes s'obtiennent en faisant réagir l'acide sulfurique fumant sur des matières colorantes basiques ayant pour composition probable :

$$HO - \underset{\underset{\underset{Az(R)^2}{|}}{C_6H_4}}{\overset{\overset{Az(R)^2}{|}}{\overset{C_6H_4}{C}}} - C_{10}H_6 - AzH - C_6H_4 - OR\ (1)$$

R et R (1) représentent des radicaux alcoyliques gras.

La matière colorante brune obtenue avec la base dans laquelle R serait remplacé par CH^3 et R (1) par C^2H^5 se présente à l'état sec sous forme d'une poudre brune à reflets bronzés, soluble en bleu dans l'eau et dans l'alcool, se dissolvant dans l'acide chlorhydrique à 28 % avec une coloration rouge brun et dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge qui passe au vert par addition d'une petite quantité de glace et tourne au bleu avec précipitation par addition d'une plus grande quantité. Elle teint la laine en bleu très uni et très beau.

Procédé de préparation de matières colorantes brunes. FARBENFABRIKEN, à Elberfeld. — (Br. américain 658506. — 9 octobre 1899. — 25 septembre 1900.)

On obtient de nouvelles matières colorantes azoïques brunes en combinant les dérivés diazoïques de l'acide picramique avec certains dérivés de composés métadiamidés de la série du benzène ayant la formule :

$$R \begin{cases} AzH^2 \\ AzH.CH^2COOH \\ X \end{cases}$$

dans laquelle R représente un radical d'hydrocarbure de la série du benzène et X un atome d'hydrogène pouvant être remplacé par un groupe sulfo.

La combinaison peut s'effectuer avec l'acide métaamidophénylglycinesulfonique.

Les matières colorantes représentées par les sels alcalins des acides ayant la composition probable suivante :

$$C^6H^2 \begin{cases} (AzO^2)^2 \\ Az = Az - R \begin{cases} AzH^2 \\ AzHCH^2COOH \\ X \end{cases} \\ OH \end{cases}$$

sont solubles dans l'eau avec une coloration rouge brun et, en bain acide, donnent sur laine des teintes brunes qui peuvent être intensifiées par traitement au bichromate.

Le sel alcalin de l'acide ayant pour formule probable :

$$C^6H^2 \begin{cases} (AzO^2)^2 \\ Az = Az - Az - C^6H^2 \begin{cases} AzH^2 \\ AzHCH^2COOH \\ SO^3H \end{cases} \\ OH \end{cases}$$

se présente à l'état sec sous forme d'une poudre vert foncé à reflets métalliques, soluble dans l'eau en brun et teignant la laine en brun susceptible d'être intensifié par traitement au bichromate.

Procédé de préparation de matières colorantes brunes. FARBENFABRIKEN, à Elberfeld. — (Br. américain 658507. — 28 décembre 1899. — 25 septembre 1900.)

Ces matières colorantes sont obtenues en combinant les dérivés diazoïques de l'acide picramique avec des composés métadiamidés et sulfonés de la série du benzène ayant pour formule probable :

$$R \begin{cases} AzH^2 \\ AzHR\ (1) \\ SO^3H \end{cases}$$

R représentant le radical d'un hydrocarbure de la série du benzène de R (1), un radical alcoylique gras.

Le dérivé métadiamidé peut être, par exemple, l'acide monométhylmétaphénylènediaminesulfonique.

Le sel de soude de l'acide ayant pour formule probable :

$$C^6H^2 \left\langle \begin{array}{l} (AzO^2)^2 \\ Az = Az - C^6H^2 \left\langle \begin{array}{l} AzH^2 \\ AzH - CH^3 \\ SO^3H \end{array} \right. \\ OH \end{array} \right.$$

se présente sous la forme d'une poudre bronzée se dissolvant dans l'eau avec une coloration brune et dans l'acide sulfurique avec une coloration rouge foncé qui passe au brun par addition d'une petite quantité de glace.

Cette matière colorante se dissout dans l'alcool et dans l'ammoniaque en bain acide, elle teint en rouge brun la laine non mordancée, cette teinte peut être intensifiée par traitement en bichromate.

Matière colorante bleue. FARBENFABRIKEN, à Elberfeld. — (Br. américain 658513. — 3 août 1899. — 25 septembre 1900.)

On chauffe un mélange formé d'acide diamidochrysazinedisulfonique, d'une solution d'aldéhyde formique, d'une solution d'un bisulfite alcalin, sépare et isole la matière colorante qui a pris naissance. A l'état sec, c'est une poudre bleu foncé facilement soluble dans l'eau avec une coloration bleu verdâtre qui n'est pas sensiblement modifiée par addition d'acide chlorhydrique. Chauffée avec de l'acide chlorhydrique à 15 °/₀, elle se décompose et il se forme de nouveau l'acide disulfonique initial Elle teint en bleu vert brillant la laine non mordancée.

Matière colorante bleue, dérivée de l'anthrarufine. FARBENFABRIKEN, Elberfeld. — (Br. américain 658514. — 3 août 1899. — 25 septembre 1900.)

Cette matière colorante est obtenue en remplaçant dans la préparation ci-dessus l'acide diamidochrysazinedisulfonique par l'acide diamidoanthrarufinedisulfonique.

La matière colorante obtenue présente des propriétés très semblables à celles de la matière colorante faisant l'objet du précédent brevet.

Matières colorantes bleues trisazoïques. FARBENFABRIKEN, à Elberfeld. — (Br. américain 658897. 20 juillet. — 2 octobre 1900.)

Ces matières colorantes sont constituées par les sels alcalins d'acides ayant la formule générale :

$$X - Az = Az - C^{10}H^5 \left\langle \begin{array}{l} Y \\ Az = Az - C^{10}H^5 \left\langle \begin{array}{l} Y \\ Az = Az - C^{10}H^4 \left\langle \begin{array}{l} AzHR\ \beta^1 \\ OH\ \alpha^3 \\ SO^3H\ \beta^4 \end{array} \right. \end{array} \right. \end{array} \right.$$

X — Az = Az représentant le radical d'un composé diazoïque, Y un atome d'hydrogène susceptible d'être remplacé par un groupe sulfo et R un atome d'hydrogène pouvant être remplacé par un radical alcoylique.

Le sel de sodium de l'acide ayant pour formule :

$$C^6H^2 \left\langle \begin{array}{l} AzH^2 \\ Az = Az - C^{10}H^5 \left\langle \begin{array}{l} SO^3H \\ Az = Az - C^{10}H^5 \left\langle \begin{array}{l} SO^3H \\ Az = Az - C^{10}H^4 \left\langle \begin{array}{l} AzH^2\ \beta^1 \\ OH\ \alpha^3 \\ SO^3H\ \beta^4 \end{array} \right. \end{array} \right. \end{array} \right. \end{array} \right.$$

se présente sous la forme d'une poudre à reflets métalliques, facilement soluble dans l'eau, avec une coloration bleu pur, de cette solution les acides minéraux précipitent l'acide sulfoné.

Il se dissout difficilement dans l'alcool ; avec l'acide sulfurique à 66° Bé il forme une solution bleu vert qui tourne au bleu pur par addition d'une petite quantité de glace.

Cette matière colorante donne sur coton non mordancé des teintes bleu clair très solides à la lumière.

Acide méta-amidotolyloxamine sulfonique. SCHOELLKOPF, HARTFORT et HANNA C°, à New-York. — (Br. américain 659496. — 16 avril 1900. — 9 octobre 1900.)

Cet acide a pour formule probable $C^6H^2CH^3AzH^2AzHCOCOOHSO^3H$, il dérive de l'acide métatoluylènediaminesulfonique dont la constitution serait $CH^3AzH^2SO^3H$ 1. 2. 4. 5.

Il se présente sous la forme d'une poudre cristalline très peu soluble dans l'eau, se décomposant lorsqu'on le chauffe avec un alcali caustique ou un acide minéral concentré en régénérant l'acide métatoluylènediamine original.

Il fournit un diazo qui, avec le sel R, donne une matière colorante teignant la laine en rouge vif.

Acide méta-amidotolyloxaminesulfonique β. SCHŒLLKOPF, HARTFORT et HANNA C°, à New-York. — (Br. américain 659497. — 16 avril. — 9 octobre 1900.)

Cet acide qui a pour formule probable $C^6H^2CH^3AzH^2AzHCOCOOHSO^3H$ dérive de l'acide métatoluylènediaminesulfonique présentant la constitution $CH^3AzH^2AzH^2SO^3H$ 1. 2. 6. 4.

Il se présente sous la forme d'une poudre cristalline légèrement colorée, très peu soluble dans l'eau.

Il se décompose sous l'influence des alcalis caustiques chauds ou des acides minéraux concentrés en régénérant l'acide initial.

Son dérivé diazoïque donne avec le sel R une matière colorante teignant la laine en jaune orange.

Matière colorante dérivée de la gallocyanine. DURAND, HUGUENIN et C°, à Bâle. — (Br. 662224. 19 juillet, — 20 novembre 1900.)

On traite par un sulfite la sulfogallocyanine résultant de l'action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur la gallanilide.

La matière colorante obtenue donne par teinture ou impression, sur des fibres mordancées au chrome, des teintes bleu foncé résistant très bien au savonnage et à la lumière. A l'état sec, elle se présente sous la forme d'une poudre verdâtre, soluble dans l'eau et donnant avec l'acide sulfurique concentré une solution pâle, légèrement dichroïque, qui tourne au bleu par addition d'un agent d'oxydation.

Procédé de préparation de gallocyanine sulfonée. Ancienne maison DURAND, HUGUENIN et CIE, à Bâle. — (Br. américain 663220. — 19 juillet 1900. — 4 décembre 1900.)

On oxyde en solution alcaline les leucogallocyanines sulfonées.

L'acide breveté donne, sur laine et sur coton mordancé au chrome, des teintes bleues, brillantes, résistant bien au savon. A l'état sec, il se présente sous la forme d'une poudre brun noir, soluble dans l'eau avec une coloration bleue violette, se dissolvant dans l'acide sulfurique avec une coloration bleue et dans les alcalis avec des colorations variant du rouge brun au violet bleu et passant du bleu gris au bleu noir par addition d'acide acétique ou au violet par addition d'acide chlorhydrique, ce dernier produisant aussi un précipité.

Procédé de préparation de leuco-gallocyanines sulfonées. Ancienne maison DURAND, HUGUENIN et CIE, à Bâle. — (Br. américain 663221. — 19 juillet. — 4 décembre 1900.)

Ces acides s'obtiennent en traitant les leucogallocyanines par des agents de sulfonation appropriés. Celui qui fait l'objet du brevet est propre à l'impression en bleu du coton mordancé au chrome, il est difficilement soluble dans l'eau surtout en présence d'acides minéraux, il se dissout dans l'acide sulfurique concentré en donnant une solution dichroïque violet pâle, devenant bleu intense sous l'action des oxydants. En présence de l'air, il se dissout dans les alcalis avec une coloration violet rouge qui tourne au bleu par addition d'acide acétique.

Matières colorantes bleues pour le coton. K. ŒHLER, ANILIN et ANILINFARBENFABRIK, à Offenbach-s/M. — (Br. américain 666866. — 15 février 1900. — 29 janvier 1901.)

Ces matières colorantes résultent de la combinaison du produit intermédiaire formé par l'action d'une p-diamine sur un acide sulfodiazonaphtolsulfonique avec 1 moléule d'un acide amidonaphtolsulfonique. Elles ont pour formule générale :

$$\text{Paradiamine}\begin{cases}\text{Acide sulfoniquediazonaphtolsulfonique}\\ \text{Acide amidonaphtolsulfonique}\end{cases}$$

Elles sont à peu près insolubles dans l'alcool, elles se dissolvent dans l'eau avec une belle coloration bleue qui reste inaltérée par l'addition d'acide chlorhydrique étendu ou de soude caustique également étendu, tandis que ce même produit concentré fait passer la coloration en violet rouge. Dans l'acide sulfurique concentré, elles se dissolvent avec une coloration vert bleuâtre, elles teignent en bleu pur le coton non mordancé.

En combinant 1 molécule de dianisidine avec 1 molécule d'acide 2-sulfonique diazo et naphtol 6 sulfonique et 1 molécule d'acide 1-8 amidonaphtol 3-6 disulfonique, on obtient une matière colorante qui, à l'état sec, se présente sous la forme d'une poudre noirâtre, insoluble dans l'alcool, se dissolvant dans l'eau et possédant les propriétés générales ci-dessus indiquées.

Procédé de préparation de matières colorantes rouges disazoïques. K. ŒHLER, ANILIN et ANILINFARBEN FABRIK, à Offenbach s/M. — (Br. américain 666867. — 28 août 1900. — 29 janvier 1901.)

Ces matières colorantes résultent de la combinaison du produit intermédiaire obtenu en traitant une paradiamine par un acide oxycarboxylique de la série du benzène avec l'acide acétylamidonaphtolsulfonique de la formule :

SO^3H — (naphtalène) — $AzHC^2H^3O$
OH

La matière colorante obtenue ainsi et représentée par le schéma

$$\text{Benzidine}\begin{cases}\text{Acide acétyl-2-5-amidonaphtol-7-sulfonique}\\ \text{Acide salicylique}\end{cases}$$

se présente à l'état sec sous la forme d'une poudre brun violet à peine soluble dans l'eau froide mais facilement soluble à chaud, soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleu violacé. Elle donne, sur coton non mordancé, des teintes rouge jaunâtre résistant bien au lavage et à la lumière.

Procédé de préparation d'une matière colorante jaune orangé. SOCIÉTÉ POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE, à Bâle. — (Br. américain 666095. — 4 septembre 1900. — 15 janvier 1901.)

On obtient des matières colorantes jaune orangé ou orangé rouge en alcoylant des matières colorantes alcoylamidoacridiniques. Elles ont pour constitution probable :

$C^6H^2CH^3Az\langle^{Alcoyl}_{X}$

$^{Alcoyl}_{S}\rangle Az$ — [noyau] — CR

$C^6H^2CH^3Az\langle^{X}_{Y}$

Dans cette formule R, représente de l'hydrogène ou un radical phénylique, X et Y de l'hydrogène ou des groupes alcoyliques et S le radical d'un acide, comme : Cl, Br, $SO^2\langle^{OH}_{O}$, etc.

En méthylant la matière colorante connue sous le nom de phosphine, on obtient une poudre brune rouge facilement soluble dans l'eau avec une coloration jaune orangé qui n'est pas altéré par addition de carbonate de soude ou d'ammoniaque difficilement soluble à froid dans l'alcool, insoluble dans l'éther et le benzène, soluble dans l'acide sulfurique à 66° Bé en donnant une solution jaune légèrement fluorescente. Cette matière colorante donne, sur coton mordancé au tannin, des teintes jaunes ou rouge orangé résistant très bien à l'action des alcalis.

Matières colorantes jaunes dérivées des acridines. Société pour l'industrie chimique, à Bâle. — (Br. américain 666096. — 4 septembre. — 15 janvier 1901.)

Ces matières colorantes sont obtenues en alcoylant les amidoacridines dans l'azote acridinique. Elles ont pour formule probable :

$C^6H^2CH^3AzH^2$

R — C — [noyau] — $Az\langle^{Alcoyl}_{S}$

$C^6H^2CH^3AzH^2$

En méthylant ainsi le jaune d'acridine, on obtient une matière colorante qui a probablement pour formule :

$C^6H^2CH^3AzH^2$

CH — [noyau] — $Az\langle^{CH^3}_{Cl}$

$C^6H^2CH^3AzH^2$

c'est une poudre jaune orangé, facilement soluble dans l'eau avec une coloration jaune et une fluorescence verte très intense, cette solution n'est pas modifiée par addition de carbonate de soude, mais la soude caustique y forme un précipité. Elle est insoluble dans l'éther et le benzène, soluble dans l'acide sulfurique à 66° en donnant solution légèrement jaune et fluorescente. Elle donne, sur coton mordancé, des teintes jaunes très résistantes aux alcalis.

Matières colorantes azoïques jaune orange. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 663498. 23 mai. — 11 décembre 1900.)

On obtient de nouvelles matières colorantes azoïques en combinant 2 molécules d'un dérivé diazoïque avec 1 molécule d'un dérivé de l'urée ayant pour formule :

SO^3H — [naphtalène (OH)] — AzH — CX — AzH — [naphtalène (OH)] — SO^3H

dans laquelle X représente un atome d'oxygène pouvant être remplacé par un atome de soufre.

Lorsqu'on se sert d'aniline diazotée et de l'acide carbonyldioxydinaphtylaminedisulfonique présentant la formule :

SO^3H — [naphtalène (OH)] — AzH — CO — AzH — [naphtalène (OH)] — SO^3H

on obtient une matière colorante dont l'acide libre a pour formule :

SO^3H — [naphtalène (OH)] — AzH — CO AzH — [naphtalène (OH)] — SO^3H

$C^6H^5Az = Az$ — [premier noyau] ; [second noyau] — $Az = AzC^6H^5$

et dont le sel de sodium est une poudre brun rouge à reflets métalliques se dissolvant dans l'eau en donnant une solution jaune orange et dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge qui passe au bleu rouge par addition d'une petite quantité de glace. Elle est insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré et donne directement sur coton des teintes solides à la lumière et résistant bien aux acides.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par MM. Bach et Jandrier

TEINTURE. — BLANCHIMENT. — APPRÊTS. — FIBRES TEXTILES

Procédé pour tranformer les fibres végétales, et en particulier les tissus de coton, en un produit ayant l'aspect du parchemin. Erste österreichische sodafabrik, à Hruschau. — (Br. allemand 115856, du 22 octobre 1899.)

Les tissus de coton sont traités, suivant le procédé décrit dans le brevet 70999, par une lessive de soude et du sulfure de carbone à l'état de vapeur. — Après avoir été macérés dans une lessive de soude à 25 $^0/_0$, les tissus son essorés, abandonnés à eux mêmes pendant trois jours en vase clos et étendus ensuite dans l atmosphère de sulfure de carbone, jusqu'à ce qu'ils se transforment en une masse transparente.

Ils sont ensuite repris par l'eau, dans laquelle ils gonflent, partiellement séchés sur des plateaux, détachés de ceux-ci et séchés à 100°. Ils se contractent et se colorent en brun. Les tissus, ainsi durcis, sont ensuite placés dans une solution à 3 $^0/_0$ d'acide acétique, ce qui leur rend leur élasticité, lavés et séchés.

Le produit ainsi obtenu présente une masse solide et transparente, qui se ramollit à 100° et devient plastique, peut être blanchie par le chlorure de chaux et teinte à volonté. Il peut remplacer le celluloïde, la gutta-percha et le caoutchouc.

Procédé pour mordancer la laine. Otto Paul Amend, à New-York. — (Br. allemand 115248, du 18 janvier 1898.)

Le mordançage de la laine est effectué par une solution d'acide chromique, à une température modérée, à laquelle la fibre n'est pas encore oxydée. On passe ensuite la laine dans un bain de réduction — bisulfite de soude — et, finalement, dans un bain de neutralisation, pour enlever les acides qui nuisent au bain de couleur.

Ce procédé rendrait possible de mordancer la laine brute et non encore dégraissée.

Procédé pour rendre compacts les tissus servant à la fabrication de manchons pour roues, etc. Antoine Boyeux, Louis François Humbert et Antoine Sanlaville, à Lyon. — (Br. allemand 116590, du 26 octobre 1899.)

Le tissu mercerisé est saturé d'une solution d'acétate de plomb et passé en bain d'acide sulfurique étendu, ce qui a pour résultat de former un précipité de sulfate de plomb à l'intérieur de la fibre. La mercerisation peut être remplacée par un traitement au chlorure d'étain.

Les tissus ainsi rendus compacts ne sont pas percés par les clous, débris de verre, etc., qui se trouvent sur la grande route.

Procédé pour merceriser la demi-soie au moyen de lessives alcalines et de glycérine. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 117249, du 5 mars 1899; addition au brevet allemand 110633, du 3 janvier 1899.)

La demi-soie est traitée par une lessive alcaline additionnée de glycérine, à la place de glucose.

Procédé pour couvrir ou imbiber de gélatine insoluble les tissus, fibres, etc. Chemische Fabrik auf Actien (vorm. Schering), à Berlin. — (Br. allemand 117460, du 15 mars 1899; addition au brevet 88114, du 24 septembre 1893.)

Les tissus, fibres, etc., sont imbibés d'une solution à 15 $^0/_0$ de gélatine et traités à l'état humide par l'aldéhyde acétique à l'état gazeux ou par une solution à 10 $^0/_0$ d'acroléine ou de tout autre aldéhyde.

Procédé de blanchiment. E. Lodge et J. Prost, à Nuddersfield, Angleterre. — (Br. anglais 20827, du 18 octobre 1899.)

Les tissus apprêtés sont traités par une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine ou de sulfate, nitrate, oxalate, tartrate, etc., de la même base.

Procédé pour l'imperméabilisation des tissus au moyen de tungstates de métaux lourds insolubles et d'acides gras. Georg Grant Hepburn, à Schlüsselburg, près Saint-Pétersbourg. — (Br. allemand 119101, du 17 février 1900.)

On traite les fibres par un mélange d'un tungstate insoluble dans l'eau (tungstates de cuivre, de fer, de zinc, de nickel, d'étain, de cobalt, de manganèse, de cadmium, de mercure) et d'acides gras saturés ou non saturés.

MÉTALLURGIE. — MÉTAUX

Procédé pour l'extraction électrolytique du zinc, des minerais de zinc et des déchets contenant du zinc. Julius Rothmann, à Kattowitz, O.-S. — (Br. allemand 118291, du 19 octobre 1898.)

Le minerai concassé est introduit dans une cuve à électrolyse et mis en contact avec les cathodes. Comme électrolytes, on emploie des lessives alcalines ou des sels neutres, — sulfate d'ammoniaque ou de soude, chlorure d'ammonium, etc. — seuls ou en présence d'autres sels, suivant la composition du minerai et suivant que le dépôt des métaux qui accompagnent le zinc doit être favorisé ou retardé. Les blendes non grillées exceptées, tous les autres minerais, oxydes ou carbonates, peuvent être traités par ce procédé sans préparation préalable.

Procédé pour souder l'aluminium à l'aluminium. W. C. Heraus, à Hanau s/M. — (Br. allemand 118868, du 20 janvier 1900.)

Les pièces de métal à réunir sont soumises ensemble à l'action d'une température à laquelle le métal se ramollit sans se couvrir d'une couche d'oxyde. Les pièces sont ensuite travaillées au marteau jusqu'à disparition de la ligne de soudure.

Procédé pour souder l'aluminium aux métaux précieux. W. C. Heraus, à Hanau s/M. — (Br. allemand 119221, du 13 avril 1900.) Addition au br. précédent.

Chacune des pièces est portée à une température suffisamment élevée pour déterminer un commencement d'amollissement, et les pièces réunies sont ensuite traitées comme il a été indiqué dans le brevet principal.

Procédé pour extraire le cuivre de ses minerais par l'action des acides libres en présence d'agents oxydants Illinois Reduction Company, à Chicago. — (Br. allemand 129027, du 18 janvier 1899.)

Ce procédé tend à supprimer la calcination des minerais indépendamment de la nature chimique des composés de cuivre qu'ils renferment.

Jusqu'à présent, seuls les minerais contenant le cuivre à l'état d'oxyde pouvaient être traités sans être préalablement grillés. Le procédé consiste à traiter les minerais par l'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse et à insuffler dans le mélange un courant d'air chaud, éventuellement sous pression. Les métaux, y compris l'argent, sont transformés de cette manière en sulfates. De ceux-ci, le cuivre peut être isolé par voie électrolytique, ce qui permet de récupérer en même temps les réactifs — acide sulfurique et bioxyde de manganèse — nécessaires pour le traitement d'une nouvelle quantité de minerai. Le procédé comprend donc un cycle d'opérations qui se renouvelle avec les mêmes réactifs.

Procédé pour obtenir du plomb pur et de l'argent pur avec des galènes argentifères par insufflation d'air dans la galène fondue et séparation du minerai en une portion argentifère et une portion exempte d'argent. Antonin Germot, à Asnières, près Paris. — (Br. allemand 120028, du 16 novembre 1899.)

La galène argentifère est fondue dans un creuset ou un convertisseur qui peut être hermétiquement clos et permet d'insuffler par la partie inférieure un courant d'air sous pression. Celui-ci transforme le soufre de la galène en anhydride sulfureux qui entraîne avec lui une grande quantité de sulfure de plomb. Se trouvant dans une atmosphère d'anhydride sulfureux et d'azote (provenant de l'air introduit dans le convertisseur) le sulfure de plomb ne s'oxyde pas et se sublime sous forme d'une poudre noire complètement exempte d'argent et de produits d'oxydation. La totalité de l'argent se retrouve dans le résidu contenu dans le convertisseur.

Procédé pour traiter des pyrites cuprifères. Arthur Wallace Chase, à Avoca, Jowa, Etats-Unis. — (Br. allemand 120277, du 26 avril 1899.)

Les pyrites sont d'abord grillées comme à l'ordinaire et les résidus épuisés par l'eau sont ensuite concassés, additionnés d'une petite quantité d'une matière carbonatée finement divisée et de nouveau grillés. Cette opération est suivie d'un nouveau grillage avec une quantité de sel marin correspondant à la teneur en cuivre du résidu. Le produit est finalement lavé à l'eau, et le cuivre ainsi que l'argent et l'or, sont extraits par les procédés usuels.

ELECTROCHIMIE. — GALVANOPLASTIE

Appareil pour l'électrolyse des liquides. Paul Schoop, à Zurich. — (Br. allemand 118450, du 15 juillet 1899.)

L'invention consiste à donner aux électrodes la forme d'auges parallèles et très rapprochées. Celles-ci reçoivent l'électrolyte.

Procédé pour obtenir des alcalis caustiques par électrolyse ignée. Charles-Ernest Acker, à Niagara-Falls, Etats-Unis. — (Br. allemand 118391, du 22 août 1899.)

L'alliage de métal alcalin obtenu au four électrique est traité par un courant de vapeur, pour transformer le métal en alcali caustique, et l'hydrogène résultant de cette réaction est brûlé dans un four accessoire au contact immédiat du sel à fondre. De cette manière la chaleur dégagée par la combustion de l'hydrogène est transportée par le sel en fusion dans le four électrique principal, et en même les produits de combustion de l'hydrogène sont empêchés de se mêler aux gaz dégagés au four électrique.

Cellule électrolytique pour fusion. James Douglas et Charles Leland Harrison, à Philadelphie. — (Br. allemand 118178, du 29 novembre 1899.)

Dans les cellules à électrolyse obtenues en enchassant des diaphragmes dans des parois métalliques (br. allemand 97166), la destruction prématurée des parois serait évitée en reliant l'une de celles-ci au conducteur positif de la cellule.

Procédé pour préparer une masse isolante. Carl Jung, Adolf Brecher et Adolf Kittel, à Vienne. — (Br. allemand 118952, du 17 mars 1900.)

On prépare un mélange de caséine et d'huiles rouges ou soufrées, avec ou sans additions d'autres matériaux, caoutchouc, résines ou matières colorantes. Le mélange peut éventuellement être vulcanisé par addition de soufre.

Procédé pour l'obtention électrolytique du zinc et autres métaux, avec emploi d'anodes métalliques solubles. Société des piles électriques, à Paris. — (Br. allemand 118676, du 24 novembre 1899.)

Les anodes et les cathodes sont séparées par deux diaphragmes poreux entre lesquelles un courant est provoqué par l'adduction et l'abduction continues d'un liquide conducteur. Cet arrangement empêcherait les solutions salines contenues dans l'espace cathodique de se mélanger avec celles contenues dans l'espace anodique.

PRODUITS CHIMIQUES

Appareil pour concentrer l'acide sulfurique. Georg Krell, à Bruch-Hausen. — (Br. allemand 118880, du 4 janvier 1900.)

L'appareil consiste en un tuyau de plomb qui est consolidé par des plaques percées de trous et dans lequel on fait le vide. Le liquide circule dans ce tuyau en zig-zag.

Appareil pour fabriquer l'anhydride sulfurique. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafer. — (Br. allemand 119059, du 23 juillet 1898.)

L'appareil pour obtenir l'anhydride sulfurique en partant de l'anhydride sulfureux et de l'oxygène par le procédé dit de contact est caractérisé par la forme tubulaire du récipient contenant la masse de contact. Celle-ci est disposée dans l'appareil en couches minces sur des plaques percées de trous et qui remplissent le diamètre des tubes.

Procédé pour la fabrication de l'acide acétique. Paul Boessneck, à Glauchau. — (Br. allemand 118608, du 13 décembre 1899.)

En vue de rendre continu le travail, les vapeurs qui s'obtiennent dans les phases plus avancées de la fabrication par l'action d'acides minéraux sur des acétates et qui renferment peu d'acide acétique, sont toujours conduites, suivant le principe des courants opposés, dans les mélanges contenant des quantités plus considérables d'acide acétique. Cette distillation in interrompue de l'acide acétique peut être effectuée dans divers appareils basés sur le principe des courants opposés, comme, par exemple, les appareils qui servent à concentrer l'acide sulfurique, etc.

Procédé pour purifier le graphite. Frères Douglas, à Strehla. — (Br. allemand 119592, du 22 février 1899.)

Les composés insolubles qui restent dans le graphite lors de la purification de celui-ci au moyen d'acide fluorhydrique — fluorures d'aluminium, de calcium, de magnésium, fluosilicate, alcalins, etc., — peuvent être éliminés en soumettant le graphite purifié à l'action de bisulfates alcalins et lavant le produit de la réaction à l'eau.

Procédé pour obtenir des dérivés organiques complexes de l'oxyde chromique. Gustave Eberle, à Stuttgart. — (Br. allemand 119042, du 25 décembre 1898.)

On fait agir de l'acide chromique ou des chromates en présence d'acide sur de la glycérine de façon à n'obtenir qu'une oxydation partielle de celle-ci. Le produit de la réaction est dissous dans l'eau en présence d'un acide organique ou minéral.

Les solutions ainsi obtenues pourraient être employées en tannerie, teinturerie et impression.

Procédé pour obtenir des amidobenzhydrols primaires. Kalle et Cie, à Biebrich. — (Br. allemand 119461, du 25 juillet 1899.)

Lorsqu'on fait agir un aldéhyde aromatique en présence d'alcools sur les sels des amines primaires, il y a condensation équimoléculaire avec formation d'amidobenzhydrol. Cette condensation a déjà lieu à la température ordinaire, mais elle est plus rapide à chaud.

Lorsqu'on opère à une température élevée, il convient d'éviter tout excès de base. Dans le cas contraire, il se forme des dérivés de triphénylméthane. A la place du mélange d'aldéhyde et d'amine, on peut employer le dérivé benzilydénique correspondant.

Procédé pour obtenir de l'acide anthranilique. Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont et Cie, à Winkel s/R. — (Br. allemand 119462, du 10 septembre 1899.)

L'oxydation de l'orthoacétotoluidide en acide acétoanthranilique peut aussi être effectuée en solution alcaline à condition d'ajouter au mélange des sels neutres pour réduire à zéro la saponification de l'acétotoluidide. Le chlorure de potassium est particulièrement efficace à ce point de vue.

Exemple. — 250 kilogrammes de chlorure de potassium sont dissous dans 1 500 kilogrammes d'eau, la solution est chauffée à 65° environ et additionnée de 15 kilogrammes d'acétotoluide et de 35 à 37 kilogrammes de permanganate de potasse. On chauffe pendant une heure et demie à deux heures, on filtre pour séparer le bioxyde de manganèse ; on ajoute la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique et l'on sépare l'acide anthranilique mis en liberté.

Procédé pour la fabrication de l'anhydride sulfurique. Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, à Höchst. — (Br. allemand 119505, du 3 janvier 1899.)

Pour régler la température de l'espace de contact, on ajoute aux gaz chauds qui s'y trouvent des gaz froids contenant de l'anhydride sulfureux.

Procédé pour obtenir des hydrosulfites. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 119676, du 24 mai 1899.)

Le procédé consiste à traiter par la quantité nécessaire de poudre de zinc les solutions refroidies de bisulfites alcalins contenant pour deux molécules de bisulfite, une molécule d'anhydride sulfureux.

Procédé et appareil pour obtenir des alcalis caustiques par électrolyse ignée. Charles Ernest Acker, à Niagara Falls, Etats-Unis. — (Br. allemand 119361, du 22 août 1899 ; addition au brevet 117358, du 22 août 1899.)

Le procédé décrit dans le brevet 117358 et consistant à fabriquer des alcalis par l'action de la vapeur d'eau sur des alliages de métaux alcalins de métaux lourds obtenus par électrolyse ignée, est modifié de manière à ce que seul le métal alcalin contenu dans l'alliage soit oxydé. Le mouvement de la masse est effectué au moyen d'un dispositif mécanique.

Procédé pour obtenir du charbon compact au moyen de résidus de la distillation sèche du bois, des briquets, de déchets, etc. Th. et Ad. Frederking, à Leipzick. — (Br. allemand 119656, du 6 mars 1900.)

Les résidus charbonneux contenus dans les cornues sont comprimés à l'aide d'air sous pression. Pour régler le chauffage et le refroidissement des cornues, celles-ci sont munies de plusieurs séries de tubes par lesquels on peut amener soit des vapeurs chaudes, soit de l'air froid.

Procédé pour fabriquer du phosphate de chaux bibasique au moyen de phosphates de chaux naturels riches en carbonate de chaux. Raoul Eugène Ghislain, à Mons. — (Br. allemand 119327, du 29 mai 1900.)

Le phosphate naturel (1000 kilogrammes) est dissous dans l'acide chlorhydrique (1200 litres de 1,65 de densité), la solution obtenue renfermant du phosphate monocalcique, de l'acide phosphorique et du chlorure de calcium, est filtrée et traitée par du phosphate (500 kilogrammes) en quantité suffisante pour précipiter la totalité de l'acide phosphorique à l'état de phosphate bibasique. Le précipité est séparé par le filtre et lavé.

Procédé pour produire de l'ozone. Raamlooze Bennootschap Industrielle Maatschappy « Ozon », à la Haye. — (Br. allemand 120111 du 23 octobre 1897.)

Le procédé consiste à employer pour charger le transformateur un courant de faible tension (0,7 à 0,95 watt par 929 centimètres carrés d'électrode.)

Procédé de traitement des mélanges gazeux contenant de l'ammoniaque en vue d'obtenir des composés cyanogénés. Eduard R. Besemfelder, à Charlottenburg. — (Br. allemand 120264, du 19 mai 1900.)

Le mélange gazeux est débarrassé de la vapeur d'eau de préférence avec emploi pour la réfrigération de liquides alcalins qui offrent l'avantage d'éliminer les acides libres ou combinés contenus dans le gaz et qui exerce une influence défavorable sur le rendement et la pureté du produit.

Procédé de fabrication de carbonate de strontium à l'aide de sulfate de strontium. W. H. Bresler, à Delft. — (Br. allemand 120317, du 30 mars 1899.)

Le sulfate de strontium est chauffé sous pression avec un carbonate alcalin en présence d'acide carbonique libre.

Procédé pour obtenir des sels de terres alcalines et d'oxydes de métaux lourds stables en solution aqueuse au moyen des produits d'oxydation des acides obtenus d'après le procédé décrit dans le brevet 112630. Ichthyol-Gesellschaft Cordes, Hermann et Cie, à Hambourg. — (Br. allemand 120014, du 29 juillet 1899 ; addition au brevet 114394, du 6 juin 1899.)

Le brevet 112630 décrit des acides qui s'obtiennent par l'action de l'acide sulfurique sur les huiles minérales ou hydrocarbures contenant du soufre. Les sels de ces acides sont très solubles dans l'eau et doués de propriétés réductrices très accentuées, c'est pourquoi il a été impossible de préparer les sels à base aisément réductible (sels d'argent).

Le procédé décrit dans le brevet 114394 remédia à cet inconvénient en soumettant les sels et les acides à l'action d'agents oxydants et neutralisant les acides oxydés obtenus par les bases correspondantes.

On peut aussi arriver aux mêmes sels en procédant inversement, c'est-à-dire, en soumettant à l'oxydation le produit de l'action de l'acide sulfurique sur les hydrocarbures contenant du soufre, purifiant les acides par transformation en sels solubles, mettant en liberté les acides et les neutralisant par l'oxyde ou le carbonate du métal dont on se propose de préparer le sel.

Procédé pour obtenir des sels de terres alcalines et d'oxydes de métaux lourds stables en solution aqueuse au moyen des produits d'oxydation des acides obtenus suivant le brevet 114393. Ichthyol-Gesellschaft Cordes, Hermann et Cie, à Hambourg. — (Br. allemand 120015, du 19 août 1899 ; addition au brevet 114394, du 6 juin 1899.)

Des produits analogues à ceux décrits dans le précédent brevet peuvent aussi être obtenus au moyen d'hydrocarbures exempts de soufre et contenus dans l'huile de résine, etc.

Procédé pour rendre stables les bases nitrées. Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, à Höchst s/M. — (Br. allemamd 119902, du 4 août 1899.)

Le procédé consiste à ajouter aux bases une certaine quantité de carbonate de soude ou de potasse de façon à former une pâte.

Procédé de fabrication de sulfates métalliques au moyen de sulfures métalliques. Otto Meurer, à Cologne. — (Br. allemand 120822, du 10 mai 1898.)

Les sulfures métalliques sont chauffés, à l'abri de l'air, avec du bisulfure de fer, des polysulfures alcalins ou avec un monosulfure ou un sulfate alcalin en présence de charbon, et la masse obtenue est abandonnée à l'oxydation spontanée, de préférence à une température élevée.

Les sulfates métalliques formés sont extraits comme à l'ordinaire, tandis que l'oxyde de fer reste dans le résidu.

Pour obtenir des sulfates métalliques exempts de fer, les minerais sont mélangés avec du bisulfure de fer dans des proportions telles que le sulfate ferrique formé par suite de l'oxydation spontanée soit complètement transformé en oxyde ferrique.

Procédé pour l'obtention directe des hydrates de peroxydes de sodium au moyen de peroxyde de sodium solide. Georges F. JAUBERT, à Paris. — (Br. allemand 120136, du 18 février 1900.)

Cette invention consiste à abandonner le peroxyde de sodium dans une atmosphère humide à 15° jusqu'à ce qu'il fixe la quantité voulue d'eau.

Procédé pour l'obtention électrolytique de composés alcalins pouvant facilement être transformés en alcalis caustiques et de chlore ou de composés de soufre et de chlore, etc. Justin WUNDER, à Nürnberg. — (Br. allemand 120687, du 2 décembre 1899.)

Des mélanges de chlorures alcalins et d'oxydes de fer, de manganèse, de nickel, de cobalt, avec ou sans addition de sulfates, ou des mélanges de chlorures alcalins, de silice et d'un sulfate sont soumis à l'action d'un courant électrique à la température de la fusion des chlorures alcalins. L'intensité du courant doit être réglée de façon à ce qu'elle soit insuffisante pour décomposer les chlorures alcalins en chlore et métal alcalin.

CELLULOSE. — PAPETERIE

Procédé pour préparer un dérivé acétylé de la cellulose. LÉONHARD LEDERER, à Salzbach, Oberpfalz. — (Br. allemand 118538, du 19 août 1899.)

On traite l'hydrocellulose par l'anhydride acétique en présence d'acide sulfurique à une température qui ne dépasse pas de beaucoup 70°. En l'absence d'acide sulfurique, on obtient un sirop visqueux formé par de la cellulose non acétylée.

La cellulose acétylée — poudre soluble dans le chloroforme et le nitrobenzène — peut être employée pour la fabrication d'objets analogues au celluloïde.

Procédé pour obtenir des solutions à teneur élevée en cellulose au moyen de solutions concentrées de chlorure de zinc. Emile BRONNERT, à Mulhouse. — (Br. allemand 118836, du 8 août 1899.)

La cellulose (ou l'hydrate de cellulose) est soumise à l'action d'une lessive de potasse, blanchie au moyen d'un liquide décolorant, lavée, essorée et dissoute dans une solution de chlorure de zinc.

Procédé pour obtenir des solutions à teneur élevée en cellulose au moyen de solutions concentrées de chlorure de zinc. Emile BRONNERT, à Mulhouse. — (Br. allemand 118837, du 25 mai 1900. Addition au brevet précédent.)

Pour dissoudre la cellulose dans une solution concentrée de chlorure de zinc, on traite d'abord la cellulose par une lessive alcaline étendue dans le but de la dégraisser, on blanchit, on mercerise dans une lessive alcaline caustique, concentrée et froide, on lave, on essore et traite par la solution de chlorure de zinc.

Procédé pour transformer la cellulose en une modification particulièrement soluble dans l'oxyde de cuivre ammoniacal. Max FREMERY et Johann URBAN à Oberbruch et Emile BRONNERT, à Mulhouse. — (Br. allemand 119098, du 9 mai 1899).

La cellulose est traitée à basse température par des alcalis caustiques concentrées pour effectuer l'hydratation, rapidement blanchie, lavée, essorée et sans dessiccation préalable, dissoute dans l'oxyde de cuivre ammoniacal. Les meilleurs résultats s'obtiennent lorsque pour chaque molécule de cellulose, on emploie 1 molécule de cuivre.

Procédé pour obtenir des fibres de cellulose ressemblant à de la soie. Emile BRONNERT, à Niedermorschweiler, Mulhouse, Max FREMERY et Johann URBAN, à Oberbruch. — (Br. allemand 119230, du 10 juillet 1900.)

On fait sortir une dissolution de cellulose dans du carbonate de cuivre ammoniacal par des ouvertures capillaires et on reçoit les fibres dans un acide étendu. Ces fibres se comportent comme de la cellulose pure.

Procédé pour transformer la cellulose en une modification particulièrement soluble dans l'oxyde de cuivre ammoniacal. Emile BRONNERT, à Mulhouse, Max FREMERY et Johann URBAN, à Oberbruch. — (Br. allemand 119099, du 13 mai 1900. Addition au brevet 119098, du 9 mai 1899.)

Le procédé décrit dans le brevet 119098 est modifié en ce sens que la cellulose est dégraissée au moyen d'un alcali étendu avant d'être mercérisée à fond. Cette modification a l'avantage de rendre le produit très homogène.

Procédé pour charger le papier. Louis CAPARRA, à Bruxelles. — (Br. allemand 118960, du 28 décembre 1898.)

La pâte est additionnée d'eau de chaux, et le mélange est traité par un courant d'acide carbonique. Un dépôt de carbonate de chaux se forme ainsi sur les fibres mêmes du papier.

Procédé pour fabriquer des cartons destinés particulièrement à la couverture des toits et au revêtement des murs. Paul LOHÈGE, à Paris. — (Br. allemand 118961, du 20 juin 1900.)

Ces cartons sont faits avec du tan moulu, des résidus de chanvre, du sable fin et de la poudre de pierre-ponce.

Procédé pour préparer des feuilles à copier qui ne demandent pas à être humectées avant d'être employées. CC. Paltridge, à Malvern, Australie. — (Br. allemand 119407, du 7 avril 1900.)

Les feuilles sont successivement traitées par la térébenthine et la glycérine et ensuite séchées.

CORPS GRAS. — SAVONS

Procédé pour préparer un savon contenant de la résine libre. Carl Dreuer, à Fribourg en Brisgau. — (Br. allemand 118233, du 19 janvier 1900.)

Le procédé consiste à mélanger de la résine avec du phénanthrène et à saponifier par la quantité nécessaire d'alcali. Le savon ainsi obtenu peut renfermer jusqu'à 35 $^0/_0$ de résine libre et émulsionnable.

CÉRAMIQUE. — VERRES. — ÉMAUX

Procédé pour produire un enduit réfractaire de carborundum. Wilhelm Engels, à Essen. — (Br. allemand 118208, du 12 septembre 1899.)

Le procédé consiste à fixer du carborundum cristallin ou amorphe sur les objets céramiques cuits ou séchés au moyen d'un fondant approprié — verre soluble ou acide borique.

CHAUX. — CIMENTS. — MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

Procédé pour rendre la chaux vive blanche apte à durcir dans l'eau. C. Kramer, à Berlin. — (Br. allemand 119176, du 8 décembre 1899. Addition au brevet 118856, du 15 décembre 1898.)

Ce procédé consiste à mélanger de la potasse caustique en poudre avec de la chaux éteinte sèche.

Procédé pour fabriquer des pierres à base de chaux et de sable. Paul Lopatine, Jean Lopatine et Ladislas Galecki, à Varsovie. — (Br. allemand 120339, du 10 mars 1899.)

Un mélange de sable, de lait de chaux et d'une émulsion obtenue au moyen de soude et de résidus de distillation du goudron est formé sous haute pression dans des moules et soumis à l'action de la vapeur surchauffée et de l'acide carbonique.

Procédé pour obtenir du mortier et des pierres artificielles au moyen de chaux et d'un silicate soluble. Max Lorenz, à Berlin. — (Br. allemand 120471, du 27 juin 1901.)

Pour rendre l'acide silicique plus apte à contracter une combinaison avec la chaux, le silicate soluble — silicate de soude — est préalablement traité par un sel métallique — sel de fer. — Le silicate métallique formé est plus facilement attaqué par la chaux avec formation de silicate de chaux.

Procédé pour extraire les matériaux pouvant servir à la fabrication du ciment des scories contenant de la baryte et du zinc. Ferdinand Brünfes, à Langelsheim. — (Br. allemand 120472, du 7 juillet 1900.)

Les scories finement moulues sont mises en suspension dans l'eau et les portions qui ne forment pas du ciment sont éliminées.

ESSENCES. — PARFUMS

Procédé pour préparer un aldéhyde isomère du citral — le 2,6-diméthyle 2,5-octdiénal (8) au moyen de méthylhepténone. Chemische Fabrik Griesheim-Electron, à Francfort. — (Br. allemand 118351, du 4 février 1899.)

Lorsqu'on fait agir le pentachlorure de phosphore sur la méthylhepténone $CH^3C{=}CH.CH^2.CH^2.CO.CH^3$ en refroidissant le mélange, la cétone échange CH^3, son oxygène contre deux atomes de chlore et se transforme en 6,6-dichlore-2-méthylheptène (2) lequel peut être converti, par élimination d'acide chlorhydrique en 6-chlore-2-méthylheptadiène (2,5). Comme les autres alkyles halogénés, ce dérivé réagit avec l'éthylmalonate sodique en formant l'éther 2,6-diméthyl-2,5-octdien-8-méthyle (7) diéthylique. Par saponification, l'on obtient l'acide 2, 6-diméthyl-2,5-octdien-8-méthylique (7) qui perd à la distillation les éléments de l'acide carbonique pour se transformer en acide 2-6-diméthyl-2,5-octdiénique (8), isomère de l'acide géranique et bouillant à 160° sous 12 millimètres de pression. Ces deux acides diffèrent entre eux par la position de l'une de leurs doubles liaisons, comme le montrent les formules suivantes :

$$\begin{array}{l} CH^3.\underset{\displaystyle |\atop\displaystyle CH^3}{C}=CH.CH^2.CH^2=\underset{\displaystyle |\atop\displaystyle CH^3}{C}.CH^2.COOH \end{array}$$

Acide 2,6-diméthyle-2,5-octdiénique (8) (nouvel acide)

$$CH^3.C=CH.CH^2.CH^2.C:CH.COOH$$

Acide 2,6-diméthyl-2,6-octdiénique (acide géranique)

En soumettant à la distillation sèche dans le vide un mélange sec de parties équivalentes de diméthyloctdiénate de baryte et de formiate, on obtient un bon rendement en 2,6-diméthyl-2,5-octdiénal (8) ayant pour formule :

$$CH^3.\underset{\displaystyle |\atop\displaystyle CH^3}{C}:CH.CH^2.CH=\underset{\displaystyle |\atop\displaystyle CH^3}{C}.CH^2.CHO$$

et isomère du citral.

Procédé pour la préparation d'un nouveau parfum (Ganthone) au moyen d'oxyde de mésithyle et de lippial ou de citral. Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin et Cie, à Bâle et Huningue (Alsace) et Philippe Barbier, à Lyon. — (Br. allemand 118288, du 2 juillet 1898.)

Les brevets 73089 et 75120 ont fait connaître des procédés pour préparer des parfums-ionones et ionones homologues par condensation du citral avec la diméthylcétone ou les cétones homologues et traitement des produits intermédiaires par l'acide sulfurique. Les inventeurs ont trouvé que non seulement les cétones saturées, mais encore les cétones non-saturées, — oxyde de mésithyle — se combinent au citral ou au lippial (aldéhyde extrait du lippia citridora et ayant pour formule $C^{10}H^{16}O$) pour fournir des composés possédant un arome de violette très pur.

Procédé pour améliorer l'odeur des huiles essentielles. J. H. Lavollay et G.-C. Bourgoin, à Paris. — (Br. allemand 118703, du 29 juin 1900.)

Les huiles essentielles sont traitées par un courant électrique en présence de manganates alcalino-terreux ou autres manganates insolubles.

Procédé pour préparer le 2,6-diméthyl-2,5-octdiénal (8) au moyen de méthylhepténone. Chemische fabrik Griesheim-Electron, à Francfort. — (Br. allemand 119043, du 3 novembre 1899. Addition au brevet 118351, du 4 février 1899.)

Dans le procédé décrit dans le brevet 118351 pour préparer un aldéhyde terpénique répondant à la formule $C^{10}H^{16}O$, l'éther malonique peut être remplacé par une quantité équivalente d'éther cyanacétique ou acétique. On obtient ainsi l'acide 2,6-diméthyloctdiénique (8) acide méthylique (7) et l'acide 2,6-diméthyl-2,5 octdiénique.

La transformation de ces acides en aldéhyde 2,6-diméthyl-2,5-octdiénal est opérée par distillation sèche du sel barytique avec du formiate de baryte.

Procédé pour la préparation d'un parfum : éther méthylique de l'acide anthranilique. Ernest Erdmann et Hugo Erdmann, à Halle. — (Br. allemand 120120, du 24 novembre 1898.)

L'éther méthylique de l'acide anthranilique s'obtient par réduction de l'éther méthylique de l'acide orthonitrobenzoïque. On prépare celui-ci en traitant l'acide orthonitrobenzoïque dissous dans l'alcool méthylique par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique.

Procédé pour préparer l'éther neutre de l'acide phénylglycine orthocarbonique. Farbwerk Mülheim, à Mülheim s/M. — (Br. allemand 120138, du 19 décembre 1899. Addition au brevet 120105, du 5 décembre 1899).

L'acide cyanméthylanthranilique

$$C^6H^4 \begin{cases} AzH - CH^2 - CAz \\ COOH \end{cases}$$

fournit à l'ébullition avec des alcools et l'acide chlorhydrique des éthers neutres de l'acide phénylglycine orthocarbonique.

Procédé pour obtenir des parfums de fleurs artificiels au moyen d'une cétone $C^{11}H^{16}O$ dénommée « Jasmone ». Heine et Cie, à Leipsick. — (Br. allemand 119890, du 19 septembre 1899.)

En étudiant les portions bouillant à une température élevée de l'essence de jasmin, les inventeurs ont découvert une nouvelle cétone $C^{11}H^{16}O$, la « Jasmone ». Celle-ci bout à la température de 257 à 258° (755 millimètres de pression) et est soluble dans l'eau et les dissolvants organiques. Pour préparer des parfums de fleurs artificiels, on fait dissoudre cette cétone, avec ou sans addition d'autres parfums, dans l'alcool, l'eau, etc.

Procédé pour préparer l'isochavibétol. César Pomeranz, à Vienne. — (Br. allemand 119253, du 3 janvier 1900.)

L'isochavibétol s'obtient en méthylant l'éther pyrocatéchinéthoxyméthylique (éthoxyisoeugénol) et traitant le dérivé méthylique par les acides en solution alcoolique. Le produit est destiné à la parfumerie.

O. CH^3 | HO — [noyau benzénique] | $CH = CH - CH^3$

Procédé pour l'obtention de l'acide phénylglycineorthocarbonique. Farbwerk Mühlheim, vorm. A. Léonhardt et Cie, à Mühlheim. — (Br. allemand 120105, du 5 décembre 1899.)

Le deminitrile de l'acide phénylglycineorthocarbonique (acide orthocyanméthylanthranilique se forme lorsqu'on traite l'acide anthranilique en suspension dans l'eau par l'acide cyanhydrique et l'aldéhyde formique. Par la saponification, ce composé fournit l'acide phénylglycineorthocarbonique.

[noyau benzénique] — $AzH. CH^2. CAz$; — COOH

Procédé pour l'extraction de l'isoïrone. Haarmann et Reimer, à Holzminden. — (Br. allemand 120559, du 22 décembre 1899 Addition au brevet 72840, du 25 avril 1893.)

L'huile essentielle extraite des racines d'aplotaxis Lappa D ou des racines de chaméléon (carlina gummifera Lesson) renferme une cétone isomère de l'irone, l'isoïrone, et qui possède le même arome que la cétone bien connue découverte par Tiemann. Pour l'extraire, les inventeurs utilisent le procédé décrit dans le brevet principal 72840 pour l'extraction de l'irone.

CIRES. — RÉSINES. — CAOUTCHOUC. — CELLULOIDE

Procédé pour la dévulcanisation du caoutchouc. Arthur Hudson Marks, à Akron, Etats-Unis. — (Br. allemand 119127, du 30 mai 1899.)

Pour enlever au caoutchouc la totalité du soufre qu'il contient, on le traite par une solution d'alcali caustique sous pression. Les meilleurs résultats s'obtiennent lorsqu'on chauffe le caoutchouc à la température de 173°,5.

Procédé de traitement des surfaces en celluloïde. Adémar Napoléon Petit, à Newark, Etats-Unis. — (Br. allemand 119127, du 30 mars 1899.)

Un dissolvant du celluloïde est mélangé avec un acide gras ou une huile, le mélange est étendu sur la surface à traiter et exposé à l'action de l'air. Un mélange d'éther amylique de l'acide acétique et d'acide oléique donne d'excellents résultats.

Procédé pour préparer un succédané du caoutchouc et de la gutta-percha. Zühl et Eidenmann, à Berlin. — (Br. allemand 119635, du 6 mai 1900.)

On mélange à chaud des résines et des corps résinés avec de l'huile de bois, le mélange est traité par le chlorure de soufre et éventuellement chauffé avec du soufre. Pour obtenir un corps ayant les propriétés du gutta-percha, on ajoute la paraffine au mélange ci-dessus.

Procédé pour obtenir des produits ayant les propriétés du celluloïde. Zühl et Eidenmann, à Berlin. — (Br. allemand 119636, du 7 juillet 1900).

Le camphre employé dans la fabrication du celluloïde est remplacé par les acides phénoxyacétique en naphtoxyacétique ou par les éthers et les anhydrides de ces acides.

Procédé pour préparer un succédané du caoutchouc et du gutta percha. Zuhl et Eisenmann, à Berlin. — (Br. allemand 119637, du 9 octobre 1900. Addition au brevet 119635, du 6 mai 1900)

Au mélange décrit dans le brevet 119635, on ajoute du caoutchouc et on vulcanise le tout au moyen de chlorure de soufre et de soufre.

AMIDON. — SUCRE. — GOMMES

Procédé pour extraire l'amidon et l'albumine du maïs au moyen d'alcool contenant de l'alcali. Heinrich Wulkan, à Vienne, et Hermann Straetz, à Maros-Basarhely. — (Br. allemand 117631, du 7 juillet 1900.)

Le maïs finement moulu est traité, dans un appareil à extraction, par de l'alcool fort, chaud et additionné d'alcali caustique, jusqu'à complète élimination des matières albuminoïdes, des graisses et des matières colorantes, l'extrait alcoolique alcalin est soumis à la distillation pour récupérer l'alcool, et l'albumine est précipitée par neutralisation du résidu alcalin.

Le même procédé peut être employé pour le traitement du blé et du riz.

Procédé pour la désagrégation partielle de l'amidon. B. Bellmas, à Berlin. — (Br. allemand 118089, du 22 avril 1897. Addition au brevet 110957, du 22 avril 1897.)

L'amidon est traité, suivant le procédé décrit dans le brevet principal, par des acides étendus à chaud, mais l'opération est abrégée de manière à ne désagréger l'amidon que partiellement pour faciliter l'élimination des impuretés. L'opération dure de 3 à 6 heures.

Procédé pour transformer en sucre (dextrose) le bois et autres matières contenant de la cellulose. Alexandre Classen, à Aix-la-Chapelle. — (Br. allemand 118540, du 24 septembre 1899.)

On chauffe le bois sous pression avec de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique à la température de 120 à 145°, ou avec de l'acide sulfureux seul et on fait agir sur le produit de la réaction l'oxygène atmosphérique ou provenant de toute autre source, pour transformer l'acide sulfureux en acide sulfurique. Celui ci convertit en glucose le produit de la réaction. On peut aussi employer un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide sulfureux. 1 kilogramme de bois fournirait de cette manière 300 gr. de dextrose.

Procédé pour transformer en sucre (dextrose) l'amidon, les matières amylacées et les substances analogues. Alexandre Classen, à Aix-la-Chapelle. — (Br. allemand 118541, du 21 novembre 1899).

L'amidon est chauffé avec de l'acide sulfureux aqueux en vase clos à 80°, le produit de la réaction est traité par l'oxygène pour oxyder l'acide sulfureux en acide sulfurique et chauffé pendant 1 heure à la température de 110 à 120° pour effectuer la saccharification.

Procédé pour transformer en sucre (dextrose) le bois et autres matières contenant de la cellulose par l'action du chlore. Alexandre Classen, à Aix-la-Chapelle. — (Br. allemand 118542, du 12 mai 1900.)

Le bois est chauffé sous pression à la température de 120 à 145° avec de l'eau de chlore et le produit de la réaction est traité par l'acide sulfureux qui est oxydé par le chlore en acide sulfurique. L'inversion de l'amidon peut être effectuée à une température moins élevée que celle qui est nécessaire pour la désagrégation du bois par le chlore.

Perfectionnement au procédé pour transformer en sucre (dextrose) le bois et les matières contenant de la cellulose. Alexandre Classen, à Aix la-Chapelle. — (Br. allemand 118544, du 12 mai 1900.)

Le bois chauffé avec de l'acide sulfureux à la température de 120 à 150° est traité par du chlore ou

toute substance susceptible de dégager du chlore. L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique qui se forment dans cette opération effectuent la conversion du produit de la réaction. Il convient d'opérer à la température de 120 à 125°.

Perfectionnement au procédé pour transformer en sucre (dextrose) le bois et autres matières contenant de la cellulose. Alexandre Classen, à Aix-la-Chapelle. — (Br. allemand 118543, du 12 mai 1900.)

Le bois est chauffé avec de l'acide sulfureux à la température de 120 à 145° (brevet 118540) et le produit est saccharifié à la température de 120 à 125° par l'acide sulfurique résultant de l'action de l'oxygène sur l'acide sulfureux. On obtient de cette manière des produits moins colorés et plus fermentescibles qu'en opérant à une température plus élevée.

Procédé pour décolorer le jus de sucre au moyen de fluorure d'étain. Ransons Sugar Process, à Londres. — (Br. allemand 118797, du 23 mars 1900.)

Le jus sucré est traité par du fluorure d'étain seul ou conjointement avec de l'acide sulfureux pour détruire les matières colorantes par réduction. Les dérivés de l'oxyde d'étain forment avec les impuretés organiques un précipité qui entraîne les matières colorantes. Par l'addition de chaux, on obtient des précipités de fluorure de calcium et d'hydrate stanneux qui favorisent également l'élimination des impuretés du jus.

Procédé pour la préparation de l'amidon soluble. Frédéric Fol, à Eger, Bohême. — (Br. allemand 119265, du 3 février 1898.)

L'amidon sec du commerce est chauffé à 80° environ avec des acides minéraux ou organiques à l'état solide — acides borique, tartrique, oxalique — jusqu'à ce que le produit se dissolve dans l'eau chaude sous formes d'empois. Le produit est alors lavé à l'*eau froide* pour éliminer l'acide et la dextrine qui se forme comme sous-produit. On peut aussi neutraliser l'acide par un alcali et éliminer le sel par lavage à l'eau froide.

Procédé pour régler la sursaturation lors de la cuisson des sirops. Hermann Claassen, à Dormagen. — (Br. allemand 117532, du 17 décembre 1899.)

Dans le sirop évaporé à faible sursaturation, on introduit des cristaux, ou un sirop contenant des cristaux et, au moyen de vapeur, on maintient la température d'ébullition qui correspond au vide.

PRODUITS ALIMENTAIRES. — BOISSONS — LEUR CONSERVATION

Procédé pour donner aux margarines l'arome du beurre cuit naturel. Auguste Reibel, à Neuss. — (Br. allemand 118236, du 3 février 1900.)

On fait cuire du beurre naturel avec de la viande, de la poudre de viande, de la panure, etc., et on ajoute le produit obtenu aux graisses servant à la préparation de la margarine. On filtre à chaud pour séparer les parties solides.

Procédé pour préparer du fromage avec du lait et de la levure. Louis Aubry, à Munich. — (Br. allemand 118667, du 18 avril 1900.)

On mélange du lait maigre avec de la levure traitée à chaud par du sel marin et on fait cuire le mélange.

Procédé pour préparer de la poudre de sang sèche. Robert Stauf, à Posen. — (Br. allemand 118321, du 14 juin 1899.)

Le sang liquide est pulvérisé et traité par un courant d'air chaud.

Procédé pour obtenir des produits alimentaires riches en albumine au moyen de sang. Adolf Jolles, à Vienne, Autriche — (Br. allemand 118839, du 1er février 1900.)

Le sang défibriné et débarrassé du sérum est mélangé avec des aliments usuels.

Procédé pour obtenir un produit alimentaire avec de l'albumine du sang. Maria Dahmen, à Cologne. — (Br. allemand 118289, du 11 décembre 1895.)

Le sang défibriné est d'abord soumis à l'action d'une solution à 20 % d'acide tartrique et ensuite chauffé pendant 36 heures à la température de 40 à 50° avec de l'ammoniaque. A la solution claire ainsi obtenue, on ajoute de l'acide chlorhydrique à 40 %, ce qui a pour résultat de précipiter les matières albuminoïdes.

Procédé pour préparer un produit à base de caséine qui s'émulsionne par la cuisson. Actien Gesellschaft für anilin fabrication, à Berlin. — (Br. allemand 118656, du 31 janvier 1899.)

La caséine est mélangée avec un sel alcalin en quantité insuffisante pour former un dérivé soluble, le mélange est humecté d'eau et ensuite séché à basse température. Pour 100 parties de caséine sèche, on prend 1 partie de bicarbonate de soude et 30 parties d'eau.

Procédé pour préparer une boisson alcoolique au moyen de miel et de petit lait. Alexandre Bernstein, à Berlin. — (Br. allemand 118438, du 28 février 1900.)

On chauffe du petit lait acidifié pour précipiter l'albumine, on filtre, on chauffe de nouveau et on ajoute du miel de façon à obtenir une solution claire. Après refroidissement, le liquide est mis à fermenter au moyen de levure.

Procédé pour la préparation d'un produit pour conserver les œufs. Ernest Utecher, à Hambourg. — (Br allemand 119575, du 11 mars 1900.)

Ce produit s'obtient en mélangeant intimement un sel ferreux avec de la chaux et de l'huile de paraffine. Les œufs à conserver sont plongés dans une émulsion aqueuse de ce produit.

Procédé pour préparer un lait très facile à digérer et pouvant servir d'aliment aux nourrissons. Salomon Székély, à Budapest. — (Br. allemand 119364, du 11 juin 1899.)

Le lait de vache frais est traité par l'acide carbonique à la pression d'environ 20 atmosphères, ce qui a pour effet de précipiter la moitié environ de la caséine contenue dans le lait. La caséine séparée constitue un excellent fromage doux.

POUDRES. — MATIÈRES EXPLOSIVES

Procédé pour préparer des explosifs soufrés à base de chlorate ou de perchlorate. Ernest-Auguste-George Street, à Paris. — (Br. allemand 118102, du 9 juin 1898.)

Le procédé qui peut être considéré comme un perfectionnement apporté aux brevets 100522 et 100523, consiste à dissoudre dans des huiles préalablement chauffées avec du soufre à la température de 140 à 180° les corps nitrés à mélanger avec des chlorates. Les huiles ainsi obtenues n'agiraient pas, même à chaud, sur les corps nitrés.

Explosifs. Alwin Zabel, à Berlin. — (Br. allemand 118396, du 17 février 1899.)

Lorsqu'on fait agir du peroxyde d'hydrogène sur un carbure métallique, il y a formation d'acétylène et dégagement d'oxygène actif. Comme les produits de la réaction possèdent une température très élevée, le mélange s'enflamme et fait explosion.

L'inventeur a utilisé cette réaction pour obtenir un explosif. Un vase métallique est divisé par un diaphragme en deux compartiments dont l'un est chargé d'un mélange de bioxyde de baryum et de carbure de calcium, et l'autre d'un acide étendu. En laissant arriver l'acide au contact du mélange de bioxyde et de carbure, on provoque une explosion.

Procédé pour la fabrication d'un explosif au moyen d'huiles solidifiées. Charles Girard, à Paris. — (Br. allemand 119593, du 7 janvier 1900.)

Le véhicule d'oxygène — chlorate, perchlorate, nitrate ou mélange de ces composés — est enveloppé dans une huile solidifiée obtenue en faisant dissoudre à chaud du savon complètement sec dans une huile ordinaire. Le carbone de l'explosif est emprunté soit à l'huile elle-même, soit à des dérivés nitrés, azoïques, etc. dissous dans l'huile.

Procédé pour ralentir la vitesse d'inflammabilité de la poudre granulée, gélatinisée et contenant de la nitrocellulose. Frédéric William Jones, à Varwick, Angleterre. — (Br. allemand 120201, du 1er décembre 1898.)

L'invention vise à la préparation d'une poudre granulée et gélatinisée au moyen de nitrocellulose et dont la combustion est réglée de manière à ce que la pression maxima ne soit atteinte que lorsque la charge a traversé une portion considérable du canon. A cet effet, les grains de poudre sont mélangés avec un hydrocarbure finement divisé, solide, inexplosif, mais combustible et qui, à l'état fondu, est un dissolvant de la nitrocellulose et le mélange est porté à la température de fusion de l'hydrocarbure nitré. De cette manière, chaque grain de poudre est couvert d'un enduit d'hydrocarbure nitré.

Procédé pour augmenter la stabilité de la nitrocellulose. Alfred Luck, à Brencote et Charles-Frédéric Gross, à New-Court. — (Br. allemand 120562, du 18 avril 1899.)

La nitrocellulose contient certains dérivés acides qui diminuent considérablement la stabilité du fulmicoton En chauffant la nitrocellulose vers 80 à 100° avec une solution aqueuse à 1 % d'acétate de plomb ou d'acétate de zinc, les dérivés acides en question forment des sels qui n'exercent plus d'influence sur la stabilité du fulmicoton. On peut aussi traiter la nitrocellulose par de l'acétone additionnée de deux ou trois fois son volume d'eau et contenant le sel métallique en solution à 1 %.

COMBUSTIBLES. — ÉCLAIRAGE. — GAZ. — ALLUMETTES

Procédé pour la fabrication de briquettes de coke. Fritz Linde, à Dortmund. — (Br. allemand 120154, du 10 février 1900.)

Des débris de coke sont traités par un résinate en solution aqueuse de façon à former une bouillie qui est versée dans des moules et séchée. Pour accélérer la dessiccation, on ajoute à la masse du résinate de manganèse.

Procédé pour utiliser l'acide carbonique contenu dans le gaz d'éclairage. Richard Pipping et Otto Trachmann, à Kiel — (Br. allemand 119693, du 14 février 1900.)

On fait passer le gaz d'éclairage à travers une solution de sels basiques de plomb, ce qui a pour résultat de fixer l'acide carbonique à l'état de carbonate de plomb. Pour éliminer les composés sulfurés qui pourraient déterminer la formation de sulfate de plomb, le gaz est au préalable lavé dans une solution d'une amine, par exemple, d'aniline. De même, pour éliminer les sels d'ammonium, on fait passer le gaz à travers une solution chaude de nitrite de potasse ou de soude.

Procédé pour la préparation d'une masse inflammable pour allumettes. Franz Deissler, à Berlin. — (Br. allemand 119010, du 4 octobre 1899.)

Pour préparer des allumettes exemptes de phosphore et pouvant s'allumer par friction sur n'importe quelle surface, les sulfures employés à côté des sulfocyanates de métaux lourds dans les masses inflammables, sont remplacés par des hyposulfites de cuivre ou de plomb.

Masse inflammable pour allumettes. John LAUDIN et Auguste JERNANDER, à Stockholm. — (Br. allemand 120085, du 20 octobre 1899.)

Les masses inflammables généralement employées sont additionnées de poudre de verre, de sable, etc., pour éviter tout danger d'explosion. Mais l'addition de ces matériaux a pour résultat d'abaisser l'inflammabilité de la masse. Pour rendre la masse inflammable tout en assurant sa combustion lente, l'inventeur y ajoute du bleu de Paris (ferrocyanure de fer), du bleu de Turnbull (ferricyanure de fer) ou autres cyanures métalliques doubles qui brûlent lentement.

EPURATION ET UTILISATION DE RÉSIDUS INDUSTRIELS

Procédé de traitement des résidus bruns de mélasse ou autres résidus organiques contenant de l'azote. Edouard WESEMFELDER, à Charlottenburg. — (Br. allemand 118795, du 11 juin 1899.)

Les gaz obtenus par distillation sèche des résidus évaporés avec de l'alumine (br. allemand 86400) traversent des lessives résiduaires alcalinisées pour mettre en liberté l'ammoniaque. En refroidissant les gaz, ces lessives s'échauffent ce qui facilite leur évaporation subséquente.

Les résidus de distillation sont utilisés pour la fabrication de gaz à l'eau et finalement décomposés par ignition en alumine et carbonate alcalin.

Procédé pour clarifier les eaux d'égouts et autres eaux résiduaires contenant de l'azote. Ferdinand EICHEN, à Weisbaden. — (Br. allemand 119263, du 25 avril 1897.)

Cette invention est basée sur le fait que la clarification des eaux résiduaires au moyen d'agents chimiques — sulfate d'alumine, sulfate de fer, etc. — s'effectue beaucoup plus rapidement en présence d'ammoniaque libre et de carbonate d'ammoniaque. Le procédé consiste à abandonner les eaux résiduaires à elles-mêmes pendant deux ou trois jours, ce qui a pour résultat la formation de grandes quantités de carbonate d'ammoniaque et à y ajouter ensuite de l'ammoniaque libre ou à décomposer une partie du carbonate formé par l'addition de chaux.

Procédé d'épuration des eaux résiduaires. Oscar FREYSOLDT, à Stettin. — (Br. allemand 118497, du 11 novembre 1899.)

Procédé mécanique qui consiste à séparer les eaux en une partie gazeuse et une partie solide.

Procédé pour fabriquer des engrais au moyen de résidus industriels. CHYLINIT SYNDICAT, à Delft, Hollande. — (Br. allemand 120141, du 9 juin 1899. Addition au br. 111247, du 28 février 1899.)

La nouvelle modification du procédé décrit dans le brevet 111247 consiste à ajouter aux résidus, en outre de la chaux vive, de la silice, de manière à obtenir une poudre sèche.

PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL ET DIVERS

Procédé pour préparer des éthers formiques chlorés des alcools, des phénols et des dérivés phénoliques contenant des groupes oxhydryles libres. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 118536, du 15 avril 1899. Addition au br. 117624, du 2 avril 1899.)

Le brevet principal décrit la préparation d'éthers formiques chlorés par l'action des alcools ou des phénols sur les dérivés chlorocarboxylés de la série du pirazolone. Les inventeurs ont trouvé que les dérivés chlorocarboxylés préparés à l'avance peuvent être remplacés par des substances qui y donnent naissance. C'est ainsi, par exemple, qu'en faisant agir du chlorure de carboxyle ou ses dérivés sur un alcool ou un phénol en présence d'antipyrine, on obtient des éthers avec un bon rendement :

$$COCl^2 + C^2H^5OH + \text{Antipyrine} = C^2H^5.\ O.\ COCl + \text{Chlorhydrate d'antipyrine.}$$

Procédé pour préparer des éthers formiques chlorés des alcools, des phénols et des dérivés phénoliques contenant des groupes oxhydriles libres. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 118537, du 15 avril 1899. Addition au br. 117624, du 2 avril 1899.)

Au lieu de faire agir le chlorure de carbonyle sur les alcools en présence de bases tertiaires du type de l'antipyrine, on peut effectuer la réaction en présence de toute autre base tertiaire, les bases de la série de la pyridine exceptées. Tandis que, avec la série pyridique, on obtient des éthers carboniques neutres, le nouveau procédé fournit des éthers carboniques chlorés.

Procédé pour la préparation des éthers carboniques de la quinine et de la cinquonidine. VEREINIGTE CHININFABRIKEN ZIMMER et Cie, à Francfort. — (Br. allemand 118352, du 9 novembre 1899. Addition au br. 91370, du 18 décembre 1895.)

On fait agir les éthers carboniques chlorés sur les sels d'alcaloïdes anhydres, au lieu d'employer les bases libres.

Procédé pour préparer des dérivés argentiques solubles des matières protéiques. FARBENFABRIKEN VORM FRIEDR. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 118353, du 10 août 1897. Addition au br. 105866, du 5 août 1897.)

Les dérivés argentiques insolubles qui s'obtiennent par l'action des sels d'argent ou d'oxyde d'argent humide sur les produits de l'action de l'aldéhyde formique sur les matières protéiques, sont traités par des albumoses. Les produits solubles ainsi obtenus possèdent les mêmes propriétés que ceux décrits dans le brevet principal.

Procédé pour préparer les éthers carboniques symétriques neutres. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 118566, du 16 avril 1899.)

Les dérivés chlorés des bases pyridiques qui s'obtiennent par le procédé décrit dans le br. 116386

$$C^5H^5.\underset{|}{\overset{OR}{Az}}.\ CO.\ C^5H^5.\ Az.\ Cl$$

en faisant agir l'éther formique chloré sur la pyridine, se transforment nettement sous l'influence de l'eau en éthers carboniques neutres.

$$\begin{matrix} C^5H^5Az\diagup^{OR} \\ \diagdown \\ \diagup \\ C^5H^5Az\diagdown_{Cl} \end{matrix} CO + H^2O = CO\begin{matrix} \diagup OCH^3 \\ \diagdown OCH^3 \end{matrix} + CO^2 + 2(C^5H^5Az.\ HCl) + 2\,C^5H^5Az.$$

Procédé pour l'obtention de matières albuminoïdes chlorées. Pharmaceutisches Institut Ludwig Wilhelm Gans, à Francfort. — (Br. allemand 118606, du 22 janvier 1898.)

Lorsqu'on traite l'albumine, les matières albuminoïdes ou leurs produits de dédoublement immédiats par un courant de chlore, qu'on neutralise l'acide chlorhydrique formé et qu'on traite de nouveau par le chlore, les matières albuminoïdes fixent plus de chlore que lorsqu'on les sature simplement de chlore. Les produits chlorés obtenus possèdent encore les propriétés de la substance-mère et renferment de 2,5 à 4 % de chlore. L'acidité est un peu augmentée, la solubilité dans l'eau est en partie diminuée, en partie augmentée. Ils donnent la réaction de biuret, mais ne donnent plus la réaction de Millon. Le chlore contracte avec la matière protéique une combinaison tellement stable, que la soude caustique étendue ne la dédouble à l'ébullition que dans une proportion minime. Les produits sont destinés à l'usage médical.

Procédé pour la préparation électrolytique de la tropinone. E. Merck, à Darmstadt. — (Br. allemand 118607, du 1er avril 1900.)

La tropine peut être transformée en tropinone non seulement au moyen d'oxydants (brevets 89597, 117630, 117628, 117629), mais encore par oxydation anodique.

On opère en solution acide ou alcaline en employant des électrodes en plomb et des diaphragmes. Les basses températures sont très favorables au rendement en tropinone.

Procédé pour précipiter la caséine au moyen d'acide éthylsulfurique. Maximilien Riegel, à Berlin. — (Br. allemand 117979, du 31 mai 1900.)

La caséine contenue dans le lait est précipitée par l'acide éthylsulfurique à la température de 30°.

Procédé pour obtenir des matières albuminoïdes bromées. Pharmaceutisches Institut Ludwig Wilhelm Gans, à Francfort. — (Br. allemand 118746, du 22 janvier 1898. Addition au br. 118606, du 22 janvier 1898.)

En traitant les matières albuminoïdes par le brome, neutralisant l'acide bromhydrique formé et traitant de nouveau par le brome, on obtient des dérivés bromés saturés.

Procédé pour la préparation de l'éther méthylmenthylique chloré. Edgard Wedekind, à Tubingen. — (Br. allemand 119008, du 7 mars 1899.)

On fait agir de l'acide chlorhydrique sur un mélange de menthol et d'aldéhyde formique dans des proportions correspondant à l'équation

$$C^{10}H^{19}OH + HCl + H^2CO = H^2O + C^{11}H^{21}OCl.$$

Le produit est destiné à l'usage médical.

Procédé pour obtenir des combinaisons solubles d'alcaloïdes et de caséine. Chemische Fabrik Rhenania, à Aix-la-Chapelle. — (Br. allemand 119060, du 8 mars 1898.)

Les alcaloïdes possédant des propriétés basiques accentuées se combinent facilement à la caséine à l'état humide. Il importe que la caséine soit exempte d'acide. La morphine, la caséine et la cocaïne donnent directement des dérivés solubles, la quinine fournit un composé insoluble qui devient soluble par l'addition de sels alcalins.

Procédé pour l'obtention de dérivés métalliques alcalins des cétones cycliques. E. Merck, à Darmstadt. — (Br. allemand 119506, du 23 janvier 1900.)

La tropinone et les autres amidocétones cycliques — nortropinone, triacétonamine — forment des composés salins qui entrent facilement en réaction et se prêtent à des synthèses variées. Ces composés s'obtiennent en faisant agir du sodium ou du potassium métalliques sur la solution des cétones dans un solvant indifférent.

Préparation de la morpholine. Willy Marckwald, à Berlin et Michael Chain, à Charlottenburg. — (Br. allemand 119785, du 9 février 1900.)

Les dérivés nitrosé et nitré de la phénylmorpholine se dédoublent facilement sous l'action des alcools avec mise en liberté de morpholine, tandis que la phénylmorpholine elle-même résiste aux alcalis. Les produits de substitution de la phénylmorpholine peuvent être préparés par les méthodes usuelles. Mais seuls les dérivés nitrosé et nitré sont dédoublables par les alcalis.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis

CUIRS ET PEAUX. — TANNERIE. — MÉGISSERIE. — CORROIERIE

Tannage rapide, par Mindus, rep. par Thirion. — (Br. 297475. — 21 février. — 8 juin 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à employer, lors du tannage chromique, de l'acide picrique additionné d'acide muriatique et à employer pour le traitement subséquent de l'hyposulfite additionné d'acide chlorhydrique.

Description. — Soit à tanner deux peaux de mouton de trois kilogs. On agite les peaux une demi-heure dans une solution d'acide picrique à raison de 25 grammes pour 8 litres d'eau, puis on lave 5 minutes à l'eau et l'on agite 20 minutes dans un bain composé de 240 grammes de bichromate de potassium dans 3 litres d'eau chaude, ajouter 220 grammes d'alun et 125 grammes de chlorure de sodium, on dilue la solution dans 4 litres d'eau et on ajoute 3/4 de solution d'acide picrique ci-dessus, et on laisse refroidir. On enlève les peaux et on ajoute 25 grammes d'acide chlorhydrique et on replonge la peau 25 minutes. Après que les peaux sont enlevées et complètement ratissées on fait passer dans un bain contenant 125 grammes d'hyposulfite de soude dans 3 litres d'eau froide additionnée de 10 grammes d'acide muriatique, puis on laisse égoutter quelques minutes, puis on agite vigoureusement les peaux pendant quelques instants dans un bain contenant 250 grammes d'hyposulfite et 90 grammes d'acide chlorhydrique et 8 litres d'eau, enfin on lave dans un bain tiède de sel ammoniac, on ratisse de nouveau, après quoi on procède à la teinture et au séchage.

Procédé de préparation des fourrures pour la teinture, par Manufacture Lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 298515. — 23 mars. — 7 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de rendre les fourrures capables de fixer les colorants artificiels en soumettant à un tannage au chrome et à un chlorage subséquent.

Description. — *Exemple :* Dix peaux de mouton pesant ensemble 8 kilogrammes préparées à l'avance avec l'alun et le chlorure de sodium sont mouillées à l'eau tiède, puis lavées pendant une demi-heure environ dans une solution de 250 grammes de savon, dans 100 litres d'eau, rincées une seule fois, puis entrées dans un bain de 100 litres contenant 0,05 kil. d'oxychlorure de chrome, 0,10 kil. de sulfate d'alumine basique, 0,10 kil. de chlorure de sodium, 0,15 kil. d'acétate de sodium ; après s'être assuré par une incision que l'eau a bien imprégné la peau, on ajoute environ 0,10 kil. d'oxychlorure de chrome, on agite et on y laisse séjourner les peaux 24 à 36 heures ; puis on sort, rince et exprime et l'on trempe pendant un quart d'heure dans un bain froid de 15 kilogrammes d'acide chlorhydrique concentré dans 100 litres d'eau, on exprime et l'on entre dans un bain froid de chlorure de chaux contenant 800 grammes de chlorure de chaux pour 100 litres d'eau, soit 10 $^0/_0$ du poids des peaux. Après avoir manœuvré 25 minutes on ajoute 200 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et on manœuvre 10 minutes puis, on retourne sur le premier bain acide, on y manipule les peaux pendant un quart d'heure environ, puis on rince à l'eau froide pour enlever tout le chlore qui peut rester dans le poil, on rince encore une fois dans une solution tiède (environ 30° C.) de 250 à 500 grammes d'hyposulfite de sodium dans 100 litres d'eau et finalement trois à quatre fois dans l'eau pure. On essore les peaux, on entre dans le bain chauffé à 50° C. garni, par exemple, pour un noir, avec 320 grammes de noir de naphtylamine 4B (soit 4 $^0/_0$ du poids des fourrures) 20 grammes orangé Enz (0,26 $^0/_0$), 800 grammes de sulfate de soude calciné = 10 $^0/_0$, 400 grammes acide acétique = 5 $^0/_0$. On élève rapidement la température à 75° C. Au bout d'un quart d'heure on rajoute environ 800 grammes de bisulfate de sodium, on teint à la même température pendant trois quarts d'heure à 1 heure, puis, on laisse refroidir, on rince soigneusement, on essore et sèche.

Emploi dans le tannage des peaux des eaux sulfitées résiduaires de la fabrication de la pâte de bois, par Ferdinand Jean, 17, Faubourg Saint-Denis (Paris). — (Br. 299179. — 11 avril. — 28 juillet 1901.)

Objet du brevet.— Les peaux sont traitées par le bichromate de potasse additionné d'acide sulfurique ou chlorhydrique pour mettre l'acide chromique en liberté ; puis une fois qu'elles sont ainsi fortement jaunies, les peaux sont placées dans un bac ou dans un tonneau tournant et traitées par une solution à 5° B. d'eau résiduaire de la fabrication de la pâte de bois, soit à froid, soit à une température de 30° C. environ.

Procédé de fabrication d'un cuir artificiel ou produits approchants, par Gevaert Naert, rep. par Duvinage. — (Br. 304143. — 29 septembre. — 28 décembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprégner la cellulose principalement avec des solutions imperméabilisantes.

Description — On imprègne d'abord de xanthate de cellulose fait en imprégnant du coton de chiffons avec de la soude à 15 $^0/_0$ puis, en exprimant de manière à ce qu'il ne reste plus que 3 $^0/_0$ de soude, puis en ajoutant du sulfure de carbone à raison de 40 $^0/_0$. On laisse en contact jusqu'à solution, on ajoute alors de l'eau. C'est dans cette liqueur que l'on ajoute le tissu, laine ou feutre ; on imprègne dans le vide ; puis on sèche et imprègne une seconde fois avec une solution de 1 litre de sulfure de carbone, 20 grammes de gutta-percha, 12 grammes de caoutchouc, 5 grammes d'asphalte ou de gomme Damar.

Procédé de tannage rapide permettant d'obtenir des peaux solides souples et à fleur incassable, par Turin, rep. par Ossi et Genès. — (Br. 304415. — 15 novembre 1900. — 12 février 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire subir à la peau une série d'opérations avant tannage : 1° Echarnage et passage en eau salée pesant le dixième au pèse-tannin pour les assouplir ; 2° contre écharnage ; 3° passage de brique ou pierre-ponce sur la fleur ; 4° évidage des peaux sur chevalet ou d'autre manière ; 5° foulage en bain salé plus fort que le précédent ci-dessus ; 6° passage au bain composé de sulfate de soude 1 partie, alun 1 partie, ou bien sulfate de soude 1 partie, sulfate d'alumine fondu une demi partie, alun une demi partie, cette solution doit marquer 1°,5 à 3° au pèse-tannin ; 7° on tanne comme d'habitude.

Perfectionnements apportés à la fabrication et au traitement du cuir, par Clowes, rep. par Chassevent. — (Br. 305286. — 10 novembre 1900. — 7 février 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer au moyen d'un extrait de levure obtenu soit par macération de la levure de brasserie pendant huit à dix jours à 26 ou 38° C., soit par traitement à l'eau bouillante, soit par eau chaude. Le produit mélangé à de l'huile peut servir au traitement des cuirs ou servir seul sans mélange au dressage des cuirs.

Procédé pour l'apprêtage des cuirs et des peaux, par Valentiner et Schwartz, rep. par de Mestral. — (Br. 303777. — 5 novembre 1900. — 25 février 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi du fluorure de chrome. On prépare ce sel en dissolvant 100 kilogrammes de bichromate de sodium dans le quadruple de son poids d'eau, on ajoute 5 kilogrammes d'aldéhyde formique, on additionne de 200 kilogrammes d'acide fluorhydrique et on chauffe à 60-70°.

Description. — On prend une peau de 20 kilogrammes environ, on la met dans un bac avec 40 kilogrammes d'une solution à 34 $^0/_0$ environ de fluorure de chrome. On la retire quand elle est complètement imprégnée de chrome. On la passe après rinçage dans un faible lait de chaux de savon ou autre alcali.

Procédé de tannage rapide, par Brands, rep. par Duvinage. — (Br. 305955. — 4 décembre 1900. — 5 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à passer d'abord les peaux pendant 20 à 30 heures dans une solution faible à 8 grammes d'acide picrique par litre d'eau chaude, puis on soumet au tannage dans une liqueur forte de tannin marquant 50° pendant trois à six jours.

PAPETERIE

Procédé de fabrication de papier et de carton imperméable, par Société Laroche-Joubert, rep. par Blétry. — (Br. 297400. — 21 février. — 6 juin 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprégner le papier et le carton de solutions de gélatine additionnée de formol.

Procédé pour produire les fibres de tourbe purifiées et blanchies pouvant servir à la fabrication du papier, par Dr Max Krause, rep. par Baudart. — (Br. 300062. — 7 mai 1900. — 25 août 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à alcaliniser la tourbe pour les acides et la laisser oxyder à l'air, puis à la laisser putréfier de manière à décomposer les parties non fibreuses, enfin à recueillir les fibres, à les traiter de nouveau par un lait de chaux, puis laver, opérer à 40° C., ne pas dépasser cette température.

Procédé pour fabriquer du papier avec de la paille, par Dr Böhm, rep. par Burgin. — (Br. 302775. — 4 août 1900. — 13 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les pailles à une solution contenant de l'acide acétique et à chauffer à une température de 100 à 130° C. pendant 4 à 6 heures, puis à une solution de soude caustique de composition variable avec la qualité du papier à obtenir. Il suffit de 10 $^0/_0$ pour le papier ordinaire. On chauffe 7 à 8 heures à 100-130° C., on lave à l'eau chaude, puis à l'acide acétique à 2 $^0/_0$. Enfin on blanchit, et l'on bat pour séparer les nœuds à l'aide d'une machine, on reblanchit et on transforme en pâte.

Procédé de fabrication de la pâte à papier, par Berget, rep. par Delom. — (Br. 303077. — 17 août 1900. — 22 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre d'abord les substances végétales, par exemple, l'ortie écrasée pendant plusieurs jours à l'action d'un lait de chaux à 4 $^0/_0$, puis à égoutter puis, à l'empiler sur une sole imperméable recouverte d'une toile mécanique. puis on la recouvre avec de l'étoupe imprégnée de lait de chaux et l'on recouvre d'une toile métallique. On fait passer au courant électrique alternatif avec différence de potentiel de 40 volts et de 5 à 8 ampères d'intensité par 100 kilogrammes de matière à traiter. La température s'élève à 50-55° qu'il ne faut pas dépasser. On laisse durant 8 heures, puis on abandonne la masse à elle-même pour la faire fermenter. Ce procédé a pour but de détruire les matières agglutinantes.

MÉTAUX. — FER ET ACIER. — ELECTROMÉTALLURGIE

Procédé d'application de l'aluminium sur le fer, la fonte et l'acier, par SCHIELE et BOISSELOT, rep. par BLÉTRY. — (Br. 296298. — 19 janvier 1900. — 4 mai 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tremper les pièces rendues rugueuses dans un bain fait avec un mélange de 90 % d'essence de térébenthine, 10 % de baume de copahu, puis à retirer du bain, bien brosser avec une brosse et introduire dans un moule en sable et couler l'aluminium à la manière ordinaire, l'objet en fer servant de noyau.

Nouvel alliage d'acier, son procédé de trempe, par TRÉMULOT, rep. par BLOUIN. — (Br. 296401. 23 juin 1900. — 8 mai 1900.)

Objet du brevet. — Alliage formé d'acier chromé 1 à 5 %, cobalt 1 à 5 % aluminium 0,05 à 5 gr. On le trempe après chauffage à 750-830° C. dans un mélange d'eau 1 litre, acide chlorhydrique 0,05 à 10 grammes, alun 1 à 30 grammes.

Procédé général de traitement des sulfures, par GERMOT, rep. par FAVOLLET. — (Br. 296538. — 26 janvier 1900. — 11 mai 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer un four à sole basique, puis à y mettre les sulfures pulvérisés, à introduire de l'air pour brûler le soufre et à recueillir les fumées qui sont reçues dans des chambres et soumises à un traitement convenable.

Procédé perfectionné pour la fabrication et le trempage de l'acier et des pièces finies qui en sont formées ainsi que dans les dispositifs et appareils nécessaires à la production, par ANDREWS, rep. par THIRION. — (Br. 298507. — 3 mars 1900. — 6 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but la fabrication de l'acier de première qualité avec de l'acier ordinaire obtenu sur des soles ouvertes, de préférence celui obtenu au four Martin-Siemens. Il consiste à éviter avec soin tout contact de l'air atmosphérique ou du gaz oxygène avec l'acier chauffé, pendant qu'il se refroidit et avant qu'il ne se refroidisse jusqu'au degré de température connu comme point de réchauffement, c'est-à-dire 1 200 à 1 300° C. et aussi pendant la continuation du phénomène qui fait devenir le fer carburé subitement plus chaud sans cause apparente à un point compris entre 1 200 à 1 300° C. On opère pour cela en atmosphère d'hydrogène et si l'on veut obtenir des acides très durs on peut mélanger l'hydrogène pur d'azote sous forme de gaz ammoniac.

Description. — On chauffe les riblons d'acier contenant la quantité de carbone nécessaire dans un four à vent ou à reverbère ordinaire, dans lequel, à mesure que l'oxygène est combiné, le métal est imprégné d'une atmosphère d'azote à la chaleur rouge qui ouvre le grain de l'acier et lui est d'ailleurs plus avantageux. On retire les riblons à la chaleur blanche, on les place rapidement sur un support convenable sur un fond de sable, et on le recouvre d'un couvercle et l'on fait venir de l'hydrogène par une tuyère à une pression modérée. Dès que l'acier est refroidi, soit à 200° au-dessous du point de réchauffement, on peut supprimer l'hydrogène et enlever le couvercle protecteur et l'on peut refroidir l'acier de suite en plongeant dans un bain de 250 à 280 grammes de glycérine, 840 grammes d'ammoniaque pour 4 litre 500 d'eau. On peut alors immédiatement chauffer, étirer, marteler et tremper le lingot comme l'acier au creuset ; si on le laisse en lingot et s'il contient 0,70 de carbone, il convient de le détremper légèrement pour éviter les craquelures possibles, lorsqu'il est tout à fait froid. Si on adopte la trempe glacée, les riblons ne doivent pas contenir plus de 0,85 à 0,87 de carbone.

Perfectionnements aux fours électriques en vue d'obtenir des métaux doux et autres matières qu'il faut soustraire au carbone des électrodes, par la SOCIÉTÉ ÉLECTROCHIMIQUE FRANÇAISE DE FROGES (Isère), rep. par ARMENGAUD jeune — (Br. 298656. — 27 mai 1900. — 10 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Four système Heroult, ingénieur, ayant pour but d'obtenir au four électrique des métaux doux, tels que le fer, le chrome, le manganèse, et, en général, toutes les matières qui ont tendance à se combiner au carbone.

Description. — Pour cela on remplace l'arc unique qui constitue le foyer ordinaire des fours électriques par deux arcs séparés jaillissant en série à travers la couche isolante du laitier entre le métal ou la matière conductrice en fusion d'une part, et les deux électrodes de l'autre. Pour assurer la formation distincte de ces deux arcs on établit deux circuits accessoires, reliant à l'intérieur du four chacune des deux électrodes avec le métal en fusion et dans chacun de ces deux circuits en dérivation on intercale un voltmètre dont les indications permettent de vérifier et de régler à chaque instant la position des deux électrodes. Grâce à cet arrangement, on peut, soit à la main, soit automatiquement à l'aide d'un mécanisme commandé par les deux courants dérivés, élever ou abaisser chaque électrode pour forcer les deux arcs électriques à se former dans les conditions voulues.

Dans les fours à deux électrodes, genre Cowles, l'enveloppe est constituée généralement par des matières non conductrices, ce n'est qu'accidentellement qu'il peut arriver que l'arc principal se décompose en plusieurs arcs partiels, le même phénomène a pu également se produire dans les fours garnis aussi de matières réfractaires dans lesquels l'arc lèche la substance à traiter ou bien est soufflé sur celle-ci par un aimant. Il y a aussi plusieurs autres fours à plusieurs arcs jaillissant au-dessus de la matière et la chauffant par réverbération et non par action directe à travers la matière en traitement.

Perfectionnement dans la fonte d'acier et dans sa fabrication, par LUNDIN, machiniste, à Boston, comté de Suffolk. — (Br. 299842. — 1er mai 1900. — 17 août 1900.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de fonte d'acier de densité moyenne ou légère, ainsi que de fontes malléables dures et de l'acier durci employé pour les ciseaux, hachettes, etc. Il consiste à ajouter à de l'acier fondu du ferro-silicium, du ferro-manganèse et de l'aluminium de la manière et dans les proportions indiquées.

Description. — On place 100 livres d'acier en morceaux dans un creuset qu'on introduit dans un four

et qu'on fait fondre jusqu'à un certain degré d'ébullition, c'est-à-dire environ 4 000° Fahr. On jette alors 1,5 liv. à 2,5 liv. de ferro-silicium à 12 % de silicium ; lorsqu'il est fondu on ajoute 2 à 8 onces de ferro-manganèse à 80 % de manganèse avec 3 livres au moins d'aluminium.

Perfectionnements dans la fonte d'acier et dans sa fabrication, par Lundin, machiniste à Boston, comté de Suffolk, Etat de Massachusetts, rep. par Freydier Dubreul. — (Br. 299843. — 1er mars 1900. — 17 août 1900.)

Objet du brevet. — Addition de 144 livres de cuivre aux proportions indiquées dans le brevet 299842.

Perfectionnement apporté à la fabrication de l'acier sur sole, par Monell, à Pittsbourg (E.-U. d'Amérique), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 300112. — 8 mai 1900. — 27 août 1900.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de supprimer les riblons d'acier ou tout au moins de diminuer considérablement le pourcentage de riblons dans la charge et d'employer de la fonte brute et du minerai aussi économiquement et avec autant de rendement par four qu'avec des charges renfermant 50 % de riblons. Il consiste à charger dans un four à sole basique à peu près la quantité habituelle de calcaire qu'on emploie actuellement dans un four de même capacité avec des charges de 50 % de fonte brute et de riblons et une quantité de minerai de fer ou d'oxyde de fer égale à environ 20 % du poids de fonte brute qu'on se propose de traiter, bien que le poids de minerai ou de l'oxyde puisse varier suivant le pourcentage du carbone qu'on désire avoir dans le produit final.

Description. — On chauffe ces matières au rouge, par exemple, mais avant qu'elles soient complètement fondues on ajoute la charge de fonte brute en fusion aussi rapidement que possible et d'un seul coup si l'on peut. Il se produit une vive réaction ; il y a oxydation du phosphore, du silicium et du manganèse, de la fonte brute, tout en oxydant une partie du carbone. Après 1 heure environ, le phosphore sera à peu près tout éliminé et tout le silicium et le manganèse seront enlevés. On soutire le laitier formé, puis on chauffe le bain aussi rapidement que possible à la température voisine de celle nécessaire pour oxyder le carbone. Quand ce dernier est ramené au point voulu, ce qui peut exiger 5 heures à partir du moment où le laitier a été enlevé, on soutire le métal dans une cuiller et on le traite à la manière ordinaire par le silicium ou le manganèse ou par les deux.

Procédé de carburation de l'acier, par Maurer, rep. par Mennour et Thierry. — (Br. 300404. — 17 mai 1900. — 4 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de diminuer la proportion de ferro-manganèse employée dans la carburation de l'acier. Il consiste à carburer par addition de riblons d'acier et de fonte bien déphosphorée à la charge, les dits riblons étant préalablement fondus dans un four à coupole et se chargeant de la quantité nécessaire de charbon en agissant sur les cokes employés pour la fonte. De cette manière, on est à même de régler le pourcentage de manganèse tout en augmentant le pourcentage de charbon dans le degré voulu Les riblons fondus de l'acier Bessemer-Thomas ou de la fonte contiennent un pourcentage de manganèse de 0,9 % au plus, de sorte que l'on peut aisément contrôler la carburation. Ce procédé devient indépendant de l'emploi du fer de gueuse ou de spiegel attendu, que l'on peut employer les déchets de laminage de rails, de billes, etc.

Description. — Exemple : On ajoute 1 600 kilogrammes de riblons d'acier et 200 kilogrammes de spiegel à 30 % pour 8 500 kilogrammes de la charge, la fonte toute prête ayant 0,46 de charbon et 0,64 de manganèse. On peut bien employer pour la carburation de 8 500 kilogrammes de la charge, 220 kilogrammes de riblons d'acier et 80 kilogrammes de ferro-manganèse à 80 %, la charge obtenue contenant 0,52 % de carbone et 0,71 de manganèse.

Procédé de brasure et fourneau à fusion pour braser divers objets, par Société Erste Œsterreichische Harlöth Unternehmung, rep. par Danzer. — (Br. 301066. — 8 juin 1900. — 24 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à passer les objets à souder dans une eau de soudure puis à recouvrir d'une pâte protectrice et à chauffer dans un fourneau à souder spécial, on la laisse jusqu'à incandescence puis on la retire et laisse refroidir.

Description. — Eau de soudure. — Eau, 50 % ; borax, 17 ; soude à 40 %, 11 ; silicate de sodium, 14,60 ; silicate de potassium, 6,40.

Pâte protectrice. — Argile schisteuse pulvérisée, 12 % ; graphite pulvérisé, 35 ; stéatite pulvérisée, 12 ; eau, 40.

Perfectionnements aux plaques de blindage, par Donaldson, rep. par Gudman. — (Br. 301347. — 18 juin 1900. — 1er octobre 1900)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire alterner une plaque d'acier avec une plaque d'une matière élastique comme du caoutchouc ou autre ; les couches d'acier et de caoutchouc sont séparées par une couche d'asbeste.

Procédé de fabrication de ferro-chrome doux, par Société électro-métallurgique française de Froges (Isère), rep. par Armengaud jeune – (Br. 301804. — 5 juillet 1900. — 11 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la fabrication d'un ferro-chrome doux au four électrique contenant 60 % de chrome et 39 à 29 % de fer, le carbone étant réduit à 1 % ce ferro-chrome est attirable à l'aimant, l'ordinaire ne l'est pas. Il ne raie pas le fer, l'autre le raie. Il se casse difficilement, l'autre est très friable. Il peut se passer à la mèche en acier, l'ordinaire résiste au travail de cet outil.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Analysés par MM. WAHL, THABUIS et JANDRIER

A. — BREVETS ALLEMANDS ACCORDÉS PAR L'OFFICE DE BERLIN

Analysés par M. WAHL

Procédé de préparation de dérivés de la naphtacridine, par F. ULLMANN, à Genève. — (Br. allemand 117472, du 4 août 1898.)

Description. — On obtient les dérivés de la méthylnaphtacridine de la forme :

R, C, CH^3, Az

dans laquelle R tient la place de l'hydrogène ou d'un radical alphyle, en faisant agir les aldéhydes sur le β-naphtol et la p toluidine, soit simultanément, soit successivement. Il se forme d'abord le leucodérivé qui s'oxyde déjà partiellement pendant la réaction, mais que l'on transforme complètement par addition d'acides nitrique ou chromique ou de perchlorure de fer.

Péparation de colorants polyazoïques substantifs, par la BADISCHE ANILIN et SODAFABRIK, à Ludwigshafen s/Rhin. — (Br. allemand 117187, du 10 décembre 1898.)

On obtient des colorants substantifs suffisamment solubles, quoique ne contenant qu'un groupe sulfonique quand on combine l'acide périamidonaphtolsulfonique avec deux restes tétrazoïques. Les auteurs ont remarqué ce fait inattendu, que l'on obtient de beaux noirs en combinant les restes tétrazoïques, de façon telle que celui, qui est copulé du côté du groupe amidé du périamidonaphtol, soit également uni à 1 molécule renfermant des groupes basiques, et que celui, qui se trouve du côté de l'oxhydryle, renferme également des groupes hydroxyles. Comme exemple, d'un colorant de ce genre, on peut citer :

OH AzH^2

$C^6H^4 - Az = Az -$ [naphtalène] $- Az = Az - C^6H^4 - Az = Az - C^6H^3 - Az(CH^3)^2$

$C^6H^4 - Az$ (lié au premier C^6H^4) $=$ Az $- C^6H^3 <^{COOH}_{OH}$; SO^3H sur le noyau naphtalénique

Quand la copulation des restes tétrazoïques se fait dans un ordre inverse, on n'obtient que des verts foncés.

Remarque. — Pour les détails, voir le brevet anglais 18977 de 1899, analysé dans le *Moniteur scientifique* (1).

Préparation de colorants polyazoïques dérivés de l'acide métanaphtylènediaminesulfonique du brevet 89061, par KALLE et Cᵒ, à Biebrich. — (Br. allemand 117299, du 21 novembre 1897.)

On obtient des colorants très intenses et très solides en combinant l'acide métanaphtylènediaminesulfonique du brevet 89061 au produit intermédiaire diazoté, résultant de la combinaison d'une tétrazodiamine avec 1 molécule d'un acide amidonaphtolsulfonique et d'une amine ou d'un acide amidonaphtalinesulfonique.

Préparation de colorants disazoïques primaires noirs dérivés de l'acide $\beta_1\beta_2$-amidonaphtol-β_3-sulfonique, par Léopold CASSELLA et Cᵒ. — (Br. allemand 117301, du 30 mai 1899.)

Certains colorants disazoïques dérivés de l'acide $\beta_1\beta_2$-amidonaphtol-β_3-sulfonique sont des noirs pour laine d'une grande solidité.

On obtient ces matières colorantes en combinant les diazodérivés de l'α-naphtylamine ou de ses acides sulfoniques avec l'acide $\beta_1\beta_2$-amidonaphtolsulfonique. Ces colorants se distinguent, en outre, par leur grand pouvoir égalisant, leur solidité à la lumière et aux alcalis.

Préparation d'un colorant bleu pour laine, par MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Hœchst. — (Br. allemand 117359, du 4 octobre 1899.)

Le produit intermédiaire qui se forme dans la préparation de la naphtazarine peut être transformé en un colorant bleu quand on le traite par l'acide sulfurique fumant.

Quand il est sec, il constitue une poudre bleu violet à reflets métalliques, facilement soluble dans l'eau en bleu et teignant la laine en nuances bleu pur.

(1) *Moniteur scientifique*, 1901, brevets, p. 87.

Procédé de préparation d'un colorant noir pour coton, par Ch. Rudolf, à Offenbach. — (Br. allemand 117348, du 15 octobre 1899.)

Le produit de condensation qui se forme en chauffant le p-amidophénol avec son chlorhydrate à 170-210° est chauffé à son tour avec du soufre et du sulfure de sodium à 180-220°. Le produit de condensation se différencie de la p-dioxydiphénylamine décrite dans les *Berichte*, 1899, p. 690, en ce qu'il est insoluble dans les acides étendus. Il est soluble en bleu dans la soude caustique.

Le produit de la réaction du soufre et du sulfure de sodium sur ce corps est soluble dans l'eau en noir bleu, et l'addition d'acide donne dans cette solution un précipité noir. La solution alcaline du colorant est décolorée par le zinc en poudre.

Le produit teint le coton non mordancé, en bain alcalin, en nuances noires solides à la lumière et au savon.

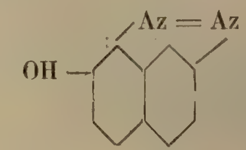
Préparation de diamidonaphtaline $\alpha_1\beta_4\beta_1$, par Léopold Cassella et C°, à Francfort-s/Mein. — (Br. allemand 117298, du 20 juillet 1899.)

Quand on combine le $\beta_1\beta_4$-amidonaphtol avec les dérivés diazoïques en solution alcaline, la copulation se fait en ortho par rapport au groupe OH et les matières colorantes ainsi obtenues fournissent, par réduction, le diamidonaphtol $\alpha_1\beta_4\beta_1$:

AzH²
OH — [naphtalène] — AzH²

On arrive au même résultat en réduisant la combinaison diazoïque résultant d'une copulation intra-moléculaire obtenue en soumettant le diazoamidonaphtol à l'action des alcalis.

Cette combinaison possède vraisemblablement la constitution :



Les sels de ce nouveau diamidonaphtol teignent la laine en brun foncé très solide, surtout après un passage en chromate.

Remarque. — Pour les détails de préparation, consulter le brevet anglais correspondant, n° 16149, de 1899 (1).

Préparation d'éthers carboniques des phénols, par la Chemische fabrik v. Heyden, à Radebeul, près Dresde. — (Br. allemand 117346, du 27 mai 1898.)

On fait réagir les phénols sur les produits de l'action du gaz phosgène sur les bases de la série de la pyridine.

Par exemple, dans le cas du phénol la réaction est la suivante :

$$CO\begin{cases} AzC^5H^5Cl \\ AzC^5H^5Cl \end{cases} + 2\,C^6H^5OH = CO\begin{cases} OC^6H^5 \\ OC^6H^5 \end{cases} + 2\,C^5H^5Az.HCl$$

Procédé pour transformer les oxynaphtalines en amines correspondantes, par la Badische anilin und sodafabrik, à Ludwigshafen-s/Rhin. — (Br. allemand 117471, du 14 novembre 1899.)

On arrive à transformer facilement les oxynaphtalines en amines en les traitant par le sulfite d'ammoniaque en présence d'ammoniaque en excès et à des températures relativement basses.

La réaction se fait en deux phases :

1° Il se fait d'abord un éther phénolique :

$$ROH + (AzH^4)^2SO^3 = ROSO^2(AzH^4) + H^2O + AzH^3.$$

2° L'éther phénolique est lui-même décomposé par l'ammoniaque :

$$ROSO^2(AzH^4) + 2\,AzH^3 = R - AzH^2 + (AzH^4)^2SO^3.$$

Préparation de colorants du triphénylméthane solides aux alcalis, par la Clayton aniline C° ltd, à Manchester. — (Br. allemand 117540, du 1er mars 1898.)

Condensation de la p-chloroorthosulfobenzaldéhyde avec les amines tertiaires ou secondaires.

On prépare l'aldéhyde p-chloro-o-sulfonique en partant de l'acide diamidostilbènedisulfonique :

CH = CH
HO³S — [C⁶H³] [C⁶H³] — SO³H
AzH² AzH²

qu'on tétrazote et décompose par le chlorure cuivreux suivant la méthode de Sandmeyer ou le cuivre métallique, suivant la méthode de Gattermann, on obtient ainsi l'acide pp-dichlorostilbènedisulfonique, que l'on oxyde par le permanganate :

CH = CH
SO³H — [C⁶H³] [C⁶H³] — SO³H
Cl Cl

$$+ O^2 = 2\,CHO.C^6H^3 \begin{cases} Cl\ (4) \\ SO^3H\ (2) \end{cases}$$

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1901, brevets, p. 83.

Remarque. — L'oxydation de l'acide pp-dinitrostilbènedisulfonique fournit la p-nitroorthosulfobenzaldéhyde avec un rendement quantitatif [1]. C'est cette même réaction qui est appliquée et généralisée dans le présent brevet.

Procédé de préparation de colorants bleus du groupe de la gallocyanine, par la Compagnie Landoz, à Bâle. — (Br. allemand 117587, du 17 janvier 1900.)

On prépare ces colorants en traitant les gallocyanines en solution faiblement alcaline par les sulfochlorures aromatiques. Dans cette réaction, il y a substitution d'un radical sulfonique à 1 atome d'hydrogène d'un groupe hydroxyle.

On arrive ainsi à obtenir des matières colorantes bleues teignant la laine tout en posssédant la propriété de former des laques solides. Elles montrent toutes les réactions des oxazines ; on peut, par exemple, les transformer en leucodérivés par réduction et ceux-ci, oxydés, donnent de nouveau la matière colorante. Leurs solutions possèdent une fluorescence caractéristique.

Préparation de produits de condensation de dérivés p-nitrosés des amines secondaires ou tertiaires avec les composés méthyléniques, par Franz Lachs, à Berlin. — (Addition au brevet 109486, du 12 février 1899.)

A côté des composés cités dans le brevet principal, qui peuvent se condenser avec les nitrosés d'amines aromatiques secondaires ou tertiaires, on a trouvé que les phénols polyatomiques peuvent réagir de même. Sans doute, ces phénols réagissent sous leur forme tautomérique, c'est-à-dire comme s'ils étaient des composés cétoniques.

Les produits de condensation doivent être employés, soit comme matières colorantes ou comme matières premières à la fabrication de produits pharmaceutiques.

Préparation d'un leucodérivé sulfuré en partant de l'orthoparadiamidophénol, par l'Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation de Berlin. — (Br. allemand 117921, du 24 février 1900.)

En chauffant des solutions aqueuses de polysulfure de sodium et de 1,2,4 diamidophénol, il se forme un composé sulfuré possédant les caractères d'un leucodérivé. C'est probablement une diamidoleucothionoline de la constitution :

H, AzH^2, AzH^2, Az, OH, S, AzH^2

Il est essentiel, dans cette réaction, de choisir les conditions de telle façon qu'il n'y ait pas d'excès de sulfure de sodium, car le leucodérivé se dissout alors au lieu de se précipiter et subit, de ce fait, des transformations provenant de réactions ultérieures.

Préparation d'urées cycliques, par Wilhelm Traube, à Berlin. — (Br. allemand 117922, du 27 février 1900.)

La cyanacétylurée :

$$CO\begin{cases}AzH - CO - CH^2 - CAz\\ AzH^2\end{cases}$$

de même que les cyanacétylalkylurées, traitées par les alcalis assez concentrés, fournissent les 2.6-dioxy-4-aminopyrimidines :

$$C(OH)\begin{cases}Az - C(OH)\\ Az - C\end{cases}CH$$

Ces composés doivent ensuite servir à la préparation de dérivés de la purine.

Préparation de quinone et d'hydroquinone, par Th. Kempf, à Charlottenburg. — (Br. allemand 117251, du 10 novembre 1899.)

Le peroxyde de plomb, en milieu sulfurique dilué, oxyde la benzine en donnant de la quinone.

Cette réaction peut s'accomplir d'une manière continue sous l'influence du courant électrique. On électrolyse un mélange émulsionné de benzine et d'acide sulfurique dilué au moyen d'une anode en plomb ; lors du passage du courant, il se formera du bioxyde de plomb naissant, lequel réagira sur la benzine en donnant de la quinone qui restera dissoute dans la benzine en excès On peut également préparer l'hydroquinone en électrolysant alors cette solution benzénique placée cette fois à la cathode.

Préparation de diacétylanthrapurpurine, par Knoll et C°, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 117730, du 21 juin 1900.)

Le principe actif de la rhubarbe et de l'aloès est l'anthrapurpurine. Mais, par suite de la forte coloration qu'elle communique aux urines, elle n'est pas employée. On a trouvé que le dérivé diacétylé produit les mêmes effets purgatifs.

Ce dérivé diacétylé se prépare facilement en faisant réagir l'anhydride acétique, le chlorure d'acétyle, etc., sur l'anthrapurpurine.

Préparation d'$\alpha_1\alpha_2$-nitronaphtol et de ses éthers au moyen de l'$\alpha_1\alpha_2$-nitrochloronaphtaline, par la Chemische fabrik Griesheim. — (Br. allemand 117731, du 9 février 1900.)

L'atome de chlore de la chloronitronaphtaline peut facilement être remplacé par le groupe hydroxyle ou le groupe alkyloxy.

Pour le remplacer par OH, il suffit de chauffer la chloronitronaphtaline avec des solutions aqueuses de carbonates, de bicarbonates ou d'acétates alcalins sous pressions.

(1) Green et Wahl. — *Berichte* XXX, 3097.

Les éthers se préparent encore plus facilement en faisant bouillir l'$\alpha_1\alpha_2$-chloronitronaphtaline avec l'alcool dont on veut avoir l'éther, et 1 molécule d'un alcali caustique. Ces éthers sont saponifiés quand on les chauffe sous pression avec des alcalis caustiques étendus vers 120° ; on obtient alors le nitronaphtol $\alpha_1\alpha_2$.

Préparation de l'acide ω-cyanométhylanthranilique (nitrile de l'acide phénylglycineorthocarbonique), par les Farbwerke Muhlheim, Leonhardt et C°. — (Br. allemand 117924, du 5 décembre 1899.)

On prépare facilement le nitrile de l'acide phénylglycineorthocarbonique en traitant l'acide anthranilique par l'acide cyanhydrique et la formaldéhyde. Le nitrile a pour formule :

$$C_6H_4\langle{}^{AzH - CH^2 - CAz}_{COOH}$$

On dissout l'acide anthranilique dans 1 molécule d'acide chlorhydrique étendu et on ajoute du cyanure de potassium, puis de la formaldéhyde ; après quelque temps, le nitrile se précipite.

La réaction peut s'écrire :

$$C_6H_4\langle{}^{AzH^2}_{COOH} + CH^2O + CAzH = H^2O + C_6H_4\langle{}^{AzH - CH^2 - CAz}_{COOH}$$

Préparation de colorants azoïques substantifs dérivés des pyrazolones, par les Farbwerke, Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (Br. allemand 117575, du 26 mai 1900.)

On obtient des colorants substantifs très solides à la lumière et aux alcalis en combinant le diazoïque de la primuline à des dérivés de la 5-pyrazolone, dont le groupe méthylène 4 ne renferme pas de radicaux de substitution.

Les colorants ainsi obtenus sont des jaunes et des orangés. Pour les préparer, on emploie le diazoïque de l'acide sulfoné de la primuline et comme pyrazolones, la 1-phényle-3-méthyle-5-pyrazolone, la 1-p-sulfophényle-3-méthyle-5-pyrazolone, etc.

Remarque. — Il est probable que ces colorants sont des analogues de la tartrazine et que leur constitution est exprimée par le schéma :

$$\text{Az}(C^6H^5)\text{—CO—CH}^2\text{—C(CH}^3)\text{=Az} + R - Az = AzCl = \text{Az}(C^6H^5)\text{—CO—C(=Az—AzH—R)—C(CH}^3)\text{=Az}$$

Préparation de colorants polyazoïques dérivés de l'acide $\alpha_1\beta_2$-naphtylènediamine-β_3-sulfonique, par Kalle et C°, à Biebrich. — (Br. allemand 117801, du 16 décembre 1896. Addition au brevet 93595, du 31 mars 1895.)

On fait réagir les tétrazodérivés des p-diamines sur les colorants monoazoïques de l'acide amidonaphtaldisulfo K en *solution acide* et le produit intermédiaire sur la métanaphtylènediaminesulfonique. On obtient ainsi un colorant ayant la formule schématique :

P ⟨ m-naphtylènediamine sulfonique / Acide R-α-naphtylamine

Préparation de colorants polyazoïques noirs, par Kalle et C°. — (Br. allemand 117802, du 22 novembre 1898. Addition au brevet 116640, du 22 mai 1898.)

Ces matières colorantes possèdent la constitution

Acide K ⟨ Aniline / Acide de Clève — Acide picramique

et sont très solides au lavage et au foulon, surtout après un passage en chromate.

Préparation de colorants disazoïques allant du violet au rouge, par Léonhardt, à Mühlheim. — (Br. allemand 117950, du 13 mars 1896.)

Si dans le brevet allemand 95624 (1) on remplace l'acide β_1-éthylamido-α_3-naphtol-β_4-sulfonique par l'acide $\beta_1\alpha_3$-amidonaphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfonique on obtient des colorants ayant beaucoup d'affinité pour la fibre. Ces colorants, quoiqu'étant très solubles peuvent cependant s'obtenir en beaux cristaux.

Préparation de colorants disazoïques secondaires, par Farbenfabriken Bayer et C°, à Elberfeld. — (Br. allemand 117972, du 22 septembre 1897.)

Ces colorants possèdent la constitution suivante :

$$AzH^2 - C_{10}H_6 - Az = Az - C_{10}H_5(SO^3H) - Az = Az - \text{Acide naphtolsulfonique}$$

(1) *Moniteur scientifique*, 1898, brevets, p. 123.

et s'obtiennent en partant de l'acétyl-paranaphtylènediamine qu'on combine à l'acide α_1-amidonaphtaline-β_4-sulfonique, diazotant le produit intermédiaire, le combinant à l'acide naphtolsulfonique et saponifiant le groupe acétylamidé.

Ces matières colorantes possèdent une grande affinité pour la fibre de coton, diazotées sur fibre et copulées avec du β-naphtol elles donnent une nuance bleu indigo. On emploie pour leur préparation l'acide $\beta_1\beta_2$-naphtolmonosulfonique, ou l'acide β_1-naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfonique.

Préparation d'un colorant bleu dérivé de l'anthracène, par les Farbenfabriken Bayer, à Elberfeld. — (Br. allemand 117892, du 6 mai 1897.)

Quand on traite la p-diamidoanthrarufine (1) par l'acide sulfurique fumant contenant de 1 à 5 °/$_0$ d'anhydride à la température de 120-130° on obtient l'acide p-diamidoanthrarufine monosulfonique.

Si l'on emploie pour la sulfonation de l'acide sulfurique contenant une plus forte proportion d'anhydride (30 °/$_0$ SO^3), il y a en même temps oxydation et sulfonation. L'opération va mieux en ajoutant un peu d'acide borique.

Le colorant ainsi obtenu teint la laine sur bain acide en bleu très pur d'une solidité à la lumière remarquable.

Préparation d'un colorant bleu dérivé de la p-diamidochrysazine, par les Farbenfabriken Bayer et C°. — (Br. allemand 117893, du 24 novembre 1897. Addition au brevet précédent n° 117892.)

La p-diamidochrysazine se laisse transformer par sulfonation dans les mêmes conditions que celles indiquées pour la diamidoanthrarufine, en un colorant bleu très pur et très solide.

Préparation d'un colorant brun direct dérivé de la dinitronaphtaline $\alpha_1\alpha_4$, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (Br. allemand 117819, du 11 avril 1900.)

Le procédé consiste à traiter la dinitronaphtaline par les sulfures alcalins.

Exemple. — On ajoute lentement 30 parties de dinitronaphtaline $\alpha_1\alpha_4$ à une solution chauffée à 50° de 210 parties de sulfure de sodium dans 50 parties d'eau et on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que tout soit dissous. On évapore ensuite à sec, la masse est étendue sur des plaques de fer et chauffée à 160-180° pendant 6 heures.

Le tout est pulvérisé et employé directement pour la teinture.

Préparation d'un colorant soufré dérivé de l'indazol, par Leopold Cassella et C°. — (Br. allemand 117826, du 10 novembre 1899.)

On nitre le produit de la condensation du dinitrochlorobenzène avec l'amidonidazol et on le fond avec du soufre et des sulfures alcalins.

Remarque. — Les détails de la préparation se trouvent dans le brevet anglais de la même maison, n° 23657, du 27 novembre 1899.

Préparation de dérivés diparasubstitués de la diphénylamine ayant des positions ortho libres, par Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (Br. allemand 117891, du 21 juin 1900.)

Les dérivés de la diphénylamine que l'on obtient par condensation de l'acide p-nitrochlorobenzène sulfonique avec le p-amidocrésol ou ses acides sulfoniques ou carboxyliques n'ont pas la propriété de perdre leur groupe sulfonique quand on les chauffe avec des acides minéraux sous pression, comme cela a lieu avec les dérivés du p-amidophénol. Cependant, on peut arriver à enlever le groupe sulfonique quand on fait bouillir ces produits avec de l'acide sulfurique à 60 °/$_0$. Cette méthode peut également être appliquée aux dérivés du p-amidophénol.

Préparation de dérivés halogénés de l'anthracène dans lesquels l'élément halogène se trouve lié au carbone central, par les Farbenfabriken Bayer et C°. — (Br. allemand 117923, du 11 novembre 1899.)

Le procédé consiste à traiter la désoxyalizarine ou ses dérivés (désoxyflavopurpurine, désoxyanthraflavine, etc.) par le chlore ou le brome. En même temps qu'il y a substitution de l'halogène dans le carbone central il y a aussi substitution dans le noyau et l'on obtient aussi, en partant de la désoxyalizarine, le produit :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} C(Br) \\ | \\ C(OH) \end{array} \right\rangle C^6H^4 \begin{cases} OH \\ OH \\ Br \end{cases}$$

Ces produits se distinguent par leur facilité d'entrer en réaction. Ils réagissent par exemple avec la plus grande facilité sur les phénols et les acides oxycarboniques pour donner des colorants du phénylanthracène. Les alcools gras réagissent déjà à froid.

Préparation d'un produit de condensation du p-amidophénol, par C. Rudolf, à Offenbach. — (Br. allemand 118123, du 27 février 1900.)

Quand on chauffe le p-amidophénol avec son chlorhydrate il se forme une combinaison qui peut être employée dans la préparation de matières colorantes.

On chauffe 1 molécule de chlorhydrate de p-amidophénol et un peu plus d'une molécule de p-amidophénol à 160-180°. La masse refroidie est traitée par l'acide chlorhydrique dilué bouillant et la liqueur filtrée additionnée d'acétate de sodium est filtrée. Il reste sur le filtre une nouvelle combinaison et la dioxyphénylamine qui s'est formée reste dissoute (2).

Préparation de colorants disazoïques dérivés du stilbène, par J. R. Geigy, à Bâle. — (Br. allemand 117729, du 28 février 1899.)

Quand on condense 2 molécules de p-nitrotoluène sulfonique avec 1 molécule de p-phénylènediamine

---

(1) *Berichte*, 29, p. 2937 et 2940.
(2) Comparer au brevet 117348 du même auteur (voir plus haut).

ou de toluylènediamine 1,2,5 en présence de soude caustique à 15 % et à 70-90° on obtient des matières colorantes. Ces produits se laissent diazoter et on peut combiner le diazoïque avec les amines ou les phénols. On obtient ainsi des disazoïques répondant à la formule générale :

$$\begin{array}{l} CH - C^6H^3 \begin{cases} SO^3Na \\ Az = Az - P - Az = Az - R \end{cases} \\ \| \\ CH - C^6H^3 \begin{cases} AzH^2 \\ SO^3Na \end{cases} \end{array}$$

Les produits les plus importants sont ceux obtenus avec la m-phénylènediamine, la m-toluylènediamine, la diméthylaniline, l'α et β-naphtylamine, l'acide amidonaphtolsulfonique γ, etc.

Préparation de colorants monoazoïques teignant sur mordants et dérivés de l'acide picramique, par l'Actiengesellschaft für Anilinfabrikation. — (Br. allemand 118013, du 1er juin 1900. Addition au brevet 112819, du 5 mars 1898.)

On obtient des colorants monoazoïques bruns en combinant l'acide diazopicramique avec les dérivés chlorés de la m-phénylènediamine.

Les dérivés chlorés que l'on emploie sont :

(Formules : noyau benzénique portant Cl, AzH² et AzH² ; et noyau benzénique portant Cl, AzH² et AzH²)

Préparation de dérivés monoazoïques en partant de l'acide $\alpha_1\alpha_2$-nitronaphtylaminesulfonique, par les Farbenfabriken Bayer. — (Br. allemand 118124, du 14 avril 1899.)

On combine les diazoïques des acides $\beta_3\beta_4$ ou α_4-sulfoniques de la p-nitronaphtylamine avec les acides amidonaphtolsulfoniques $\alpha_1\alpha_3$, $\beta_2\beta_4$. Ces colorants sont des bleus.

Préparation de matières colorantes du groupe des rhodamines, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning. — (Br. allemand 118074, du 7 février 1897.)

On traite les rhodamines di, tri et tétralcoylés ou bien leurs sels par l'oxychlorure de phosphore ou le pentachlorure à la température de 60°. On arrive ainsi à de nouvelles matières colorantes différentes des premières ; leur nuance est plus bleue, leur solidité plus grande sur coton non mordancé. De plus, elles sont plus solubles dans l'eau et ces solutions ne se décolorent pas par suite de la dissociation du sel.

Préparation de colorants dérivés de l'acridine en partant de la benzaldéhyde, par la Badische Anilin et Soda Fabrik. — (Br. allemand 118075, du 13 février 1898. Addition au brevet 107517, du 13 février 1898.)

Quand on chauffe au bain-marie les combinaisons benzylidéniques (anhydrobases) obtenues au moyen d'une molécule d'une métadiamine et de 1 molécule d'aldéhyde benzoïque, avec le chlorhydrate d'une amine dont la position para est occupée et d'un excès d'amine on obtient de nouveaux composés que les auteurs désignent sous le nom d'*imides*.

Ces imides, chauffées avec le chlorhydrate d'une amine substituée en para, donnent des acridines solubles dans l'eau qui n'avaient pas été préparées jusqu'ici et que l'on peut employer à la place de la phosphine. Ces nouvelles acridines appartiennent à la classe des monoamidoacridines.

Préparation de colorants dérivés de l'acridine au moyen de la formaldéhyde, par la Badische Anilin et Soda Fabrik. — (Br. allemand 118076, du 8 mars 1898. Addition au brevet 107517, du 13 février 1898.)

Au lieu d'employer les produits résultant de la condensation de molécules égales d'aldéhyde et de la m-diamine, on peut employer ceux qui résultent de la condensation de 1 molécule de formaldéhyde et de 2 molécules de m-diamine en solution alcoolique et en présence de soude caustique. Ces composés possèdent vraisemblablement la constitution :

(Formule : noyau benzénique portant AzH² et AzH², relié par — CH² — AzH — à un noyau benzénique portant — AzH²)

On peut également prendre les combinaisons d'aldéhyde formique et d'amine obtenues en milieu acide.

Préparation de phtaléines de la série de la naphtaline, par Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (Br. allemand 118077, du 20 octobre 1899.)

La condensation de l'anhydride phtalique avec les dialkyl-m-amidophénols fournit facilement les acides dialcoyl-m-amido-oxy-benzoylbenzoïques; avec les naphtols et les acides dioxy-naphtaline-sulfoniques on arrive à des colorants acides. Les plus importants sont ceux qui se forment par la condensation des acides diéthyl-m-amido-oxy-benzoylbenzoïques di et tétrachlorés qui s'obtiennent en condensant le diéthyl-m-amidophénol avec les anhydrides chlorophtaliques. Les nuances qui se rapprochent de celles des violamines virent au bleu vert par un passage au chromate.

Préparation de colorants verts de la série de la naphtaline, par la Badische Anilin et Soda Fabrik. — (Br. allemand 118078, du 27 avril 1899.)

Le produit intermédiaire qui se forme lors de la préparation de la naphtazarine et qui se trouve décrit dans les brevets 108557 et 108552 (1) se condense facilement avec les amines aromatiques.

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1900, brevets, p. 156-157.

Exemple. — On fait bouillir 10 kilogrammes du produit intermédiaire et 200 kilogrammes d'acide acétique glacial jusqu'à ce que tout soit dissous, on ajoute ensuite lentement 20 kilogrammes d'aniline et chauffe à 100° jusqu'à ce que la solution d'abord bleue violette soit devenue vert bleu. L'anilide cristallise en aiguilles bleu indigo, on le transforme en acide sulfonique. Voir le brevet anglais correspondant 20997, du 20 octobre 1899. (*Moniteur scientifique*, 1900, brevets, p. 91.)

Préparation de colorants dérivés de l'acridinium, par Fritz Ullmann, à Genève. — (Br. allemand 118439, du 31 mai 1899.)

Les dérivés acétylés de l'amidonaphtacridine, de l'amidotolunaphtacridine, etc., donnent avec les alkyl-halogènes des dérivés de l'acridinium.

La réaction qui se passe est la suivante :

$$(CH^3 - CO)AzH\text{–}[\ldots CH \ldots Az \ldots]\text{–}CH^3 + BrC^2H^5 = CH^3 - CO - AzH\text{–}[\ldots CH \ldots Az(Br)(C^2H^5) \ldots]\text{–}CH^3$$

Les dérivés acétylés sont ensuite saponifiés et donnent des colorants très solubles dans l'eau et un peu plus difficilement dans l'alcool. Voir le brevet anglais correspondant 17426, du 28 août 1899. (*Moniteur scientifique*, 1901, brevets, p. 86.)

Préparation de leucogallocyanine et d'acides gallocyaninesulfoniques, par Durand et Huguenin, à Bâle. — (Br. allemand 118393, du 6 juin 1900.)

Les leucogallocyanines qui se préparent d'après le brevet 108550 (1) se transforment facilement en dérivés sulfonés quand on les sulfone à basse température. L'on peut employer l'acide sulfurique concentré ou fumant, mais la réaction se fait mieux avec la chlorhydrine sulfurique (SO^3ClH).

Les acides leucogallocyaninesulfoniques sont en eux-mêmes des matières colorantes teignant sur mordant de chrome en nuances plus bleues que les gallocyanines. Leurs solutions alcalines s'oxydent rapidement à l'air et si l'on ajoute à ces solutions un acide et du sel marin les acides sulfoniques se précipitent. Les acides gallocyaninesulfoniques donnent des nuances analogues à celles des leuco.

Préparation de colorants oxaziniques teignant en bleu intense, par L. Durand et Huguenin, à Bâle. — (Br. allemand 118394, du 10 juillet 1900. Addition à 104625, du 27 mars 1898.)

Dans le brevet principal on traite les gallocyanines par les sulfites ou les bisulfites alcalins. Dans la présente addition on emploie les anilides des gallocyaninesulfonées obtenues en condensant les nitrosodialkylanilines avec la gallaniline.

Ces colorants fournissent sur mordant de chrome des nuances bleues foncées solides au savon et à la lumière.

Préparation d'un colorant soufré dérivé du dinitrophénylamidoindazol, par Léopold Cassella et C°, à Francfort. — (Br. allemand 118079, du 10 novembre 1899.)

L'amido indazol que l'on prépare au moyen de la nitrotoluidine ($AzH^2CH^3AzO^2$ = 1,2,5) (2) est condensé avec le dinitrochlorobenzène 1,3,4 et le produit ainsi obtenu est fondu avec du soufre et des sulfures alcalins. On obtient un colorant vert olive d'une grande intensité et d'une grande solidité.

Préparation d'un colorant substantif contenant du soufre dérivé de la pyridine, par Kalle et C°, à Biebrich. — (Br. allemand 118390, du 4 avril 1900.)

On condense la pyridine avec le dinitrochlorobenzène en présence d'un corps alcalin comme le carbonate de soude ou la pyridine elle-même et le produit de condensation est fondu avec du soufre et des sulfures alcalins. Le colorant est facilement soluble dans l'eau et teint le coton en jaune brun.

Préparation de colorants monoazoïques pour mordants dérivés des acides nitroamidophénolsulfoniques, par la Badische Anilin et Sodafabrik. — (Br. allemand 118266, du 15 août 1899.)

Les colorants monoazoïques obtenus en combinant les diazoïques dérivés de l'orthonitro-o-amidophénolsulfonique, ou le p-nitroorthoamidophénolsulfonique, avec des acides amidonaphtolsulfoniques, dont le groupe amidé ne se trouve pas en α_4, teignent la laine en nuances allant du rouge bleuâtre au violet. On peut employer comme composant l'éthyl-β_1-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfonique.

Préparation d'azoïques dérivés des amidoammoniums, par l'Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation de Berlin. — (Br. allemand 118392, du 15 mai 1900.)

Ces colorants s'obtiennent en combinant les diazoïques à la diméthylmétatoluylènediamine de la constitution :

$$C^6H^3(CH^3)(AzH^2)(Az(CH^3)^2)$$

puis traitant les azoïques ainsi obtenus par des alkylhalogènes ou tout autre agent d'alkylation. Le groupe diméthylamidé est transformé en groupe ammonium, tandis que le groupe amidé reste inaltéré. Pour qu'il soit éthérifié, il faut un grand excès d'alkylhalogène et un chauffage prolongé. La formation du groupe ammonium se fait facilement à froid ; avec le sulfate neutre de méthyle, elle est même instantanée et il est bon de refroidir pour éviter un trop grand échauffement. Les colorants ainsi obtenus teignent le coton mor-

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1900, brevets, p. 156. — (2) *Berichte*, **23**, pp. 36 40.

dancé au tannin en nuances claires, allant du jaune à l'orangé rouge et au violet. La présence d'un groupe amidé dans la molécule permet de préparer de nouveaux dérivés azoïques.

Préparation de colorants dérivés du phénylanthracène, par les FARBENFABRIKEN BAYER et Ce. — (Br. allemand 117894, du 21 novembre 1899.)

Le dérivé halogène de la desoxyalzarine, décrit dans le brevet 117923 peut être aisément condensé avec les phénols pour donner des colorants du phénylanthracène. Il suffit de chauffer le phénol et le dérivé halogéné avec ou sans agent de condensation comme, par exemple, le chlorure de zinc ou l'acide acétique. Les produits de condensation sont peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool, l'acide acétique d'où ils cristallisent. Ils teignent sur mordants métalliques.

Méthode pour teindre le coton avec les colorants au soufre, par Léopold CASSELLA et C°. — (Br. allemand 117732, du 6 avril 1900.)

La teinture avec les colorants au soufre s'effectue généralement en présence de sulfure de sodium. Pour le noir Vidal, le noir Immédiat, et les colorants Katizeve, il vaut mieux employer, suivant le présent brevet, du trithiocarbonate de soude qui dissout mieux ces colorants.

Procédé pour obtenir des nuances noires sur laine au moyen des colorants disazoïques dérivés de l'acide o-amidophénol-p-sulfonique, par la BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK — (Br. allemand 117747, du 1er novembre 1898.)

On teint la laine avec les colorants disazoïques obtenus en combinant l'amidophénol-p sulfonique diazoté à l'α-naphtylamine, puis le produit intermédiaire à un acide naphtol ou dioxynaphtalinesulfonique. Ces teintures sont ensuite traitées par des sels de chrome, ce qui fournit des nuances noires, solides aux alcalis, aux acides, au savon et à la lumière.

Méthode pour obtenir des nuances bleu noir sur des fibres teintes en noir immédiat, par Léopold CASSELLA et C°. — (Br. allemand 118087, du 16 février 1899.)

La fibre teinte en noir immédiat est soumise à l'influence de l'oxygène de l'air à une température supérieure à 100°, en présence d'alcali et de vapeur surchauffée. La nuance noire change en bleu foncé analogue à celle obtenue dans le traitement à l'eau oxygénée.

Procédé pour décorer les tissus, par Louis PRÉAUBERT, à Nantes. — (Br. allemand 118231, du 31 mai 1899.)

On fait tomber au travers d'un tamis, sur un tissu grossier enduit de colle, des petites parcelles de ouate teintes de différentes couleurs. Les tissus ainsi préparés doivent servir principalement à recouvrir des murs ou des meubles.

Rongeage d'indigo sur soie, par la BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK. — (Br. allemand 118287, du 17 janvier 1900.)

Les enlevages sont fait comme d'habitude, puis la soie est soumise à l'action de l'acide sulfureux (soit gazeux, soit sous forme de bisulfite), ou de peroxyde d'hydrogène. Par ce procédé, les parties blanches perdent leur teinte sale que les enlevages, pratiqués jusqu'ici, lui laissaient, et qui constituaient un inconvénient pour l'application industrielle.

Préparation de produits de condensation d'aldéhydes aromatiques avec les amines primaires ou leurs acides sulfoniques, par Johann WALTER, à Genève. — (Br. allemand 118567, du 20 octobre 1899.)

On obtient des produits de condensation d'amines aromatiques avec les aldéhydes quand on soumet un mélange d'un alcool aromatique et d'une amine primaire à l'action d'un agent d'oxydation minéral. On peut remplacer l'alcool aromatique par un mélange de formaldéhyde et d'une amine tertiaire, d'un phénol ou d'un naphtol.

Préparation d'un colorant disazoïque dérivé des acides $\alpha_1\alpha_4$-phénylnaphtylaminesulfoniques, par les FARBENFABRIKEN BAYER, à Elberfeld — (Br. allemand 118655, du 2 avril 1892.)

Ces colorants, qui sont des bleus indigo, s'obtiennent en combinant les diazoïques ordinaires aux acides de Clève $\alpha_1\beta_3$ et $\alpha_1\beta_4$-naphtylaminesulfoniques, rediazotant et combinant à l'acide $\alpha_1\alpha_4$-phénylnaphtylaminesulfonique.

Comme composant initial on emploie, par exemple, l'α-naphtylamine, la p-nitraniline, l'acide amidosalicylique, l'acide $\alpha_1\alpha_2$-naphtylaminesulfo, l'acide $\beta_1\beta_3$-naphtylaminesulfo, etc.

Ces colorants sont de la formule générale :

$$X - Az = Az - C^{10}H^5 \begin{cases} SO^3H \\ Az = Az - C^{10}H^5 \begin{cases} SO^3H \\ AzH - C^6H^5 \end{cases} \end{cases}$$

Préparation de colorants pour la laine et la soie, par Louis HAAS et THE VIDAL FIXED ANILINE DYES LIMITED. — (Br. allemand 118609, du 18 octobre 1899.)

On obtient des colorants teignant la laine et la soie en rouge ou rouge bleuâtre, en condensant la p-tolylhydrazine ou l'acide sulfonique de celle-ci (CH^3, AzH — AzH^2, SO^3H = 1,4,3) avec la phénylhydrazine en solution sulfurique concentrée à la température ordinaire ou à température plus élevée.

La phénylhydrazine peut être remplacée par un homologue supérieur, dont la position para est libre.

Préparation d'un colorant bleu contenant du soufre, par les FARBWERKE MEISTER, LUCIUS et BRÜNING. — (Br. allemand 118440, du 11 mai 1899 Addition au brevet 109352, du 11 novembre 1898.)

Au lieu du produit de condensation de l'acide p-nitrochlorobenzènesulfonique avec le p-amidophénol

qui est employé dans le brevet principal, on utilise pour la fonte soufrée le produit de condensation de l'acide p-nitrochlorobenzènesulfonique avec l'acide amidosalicylique qui se forme à une température supérieure à 100°.

On obtient ainsi un leucodérivé d'une matière colorante bleue. Le produit de condensation formé à des températures supérieures à 100° est différent de celui décrit dans le brevet 109150 et obtenu en chauffant les deux composants à la température du bain-marie. Ce dernier produit, chauffé avec du soufre et des sulfures alcalins, donne un colorant vert.

Préparation de colorants directs teignant le coton en brun ou en noir, par LEPETIT, DOLLFUS et GAUSSER, à Milan. — (Br. allemand 118701, du 7 juillet 1899.)

Fusion avec le soufre et les carbonates alcalins, des corps gras, des acides gras, de leurs éthers, etc.

Péparation d'un colorant bleu contenant du soufre, par les FARBWERKE MEISTER, LUCIUS et BRÜNING. — (Br. allemand 118702, du 11 mai 1899. Addition au brevet 112399, du 28 mars 1899.)

Dans le brevet principal, on a décrit des colorants obtenus en fondant avec le soufre et les sulfures alcalins le produit de condensation de l'acide p-nitrochlorobenzènecarbonique avec le p-amidophénol; dans la présente addition, on emploie le produit de condensation de l'acide p-nitrochlorobenzènecarbonique avec l'acide p-amidosalicylique.

Chauffé avec du soufre et des sulfures alcalins à 130-180°, il donne un leucodérivé qui, oxydé par un courant d'air, se transforme en colorant bleu.

Préparation de p-diamidodiphénylamine-m-sulfonique, par les FARBWERKE MEISTER, LUCIUS et BRÜNING. — (Br. allemand 119009, du 6 juin 1900.)

Cet acide monosulfonique :

$$AzH^2 - C_6H_4 - AzH - C_6H_3(SO^3H) - AzH^2$$

s'obtient en partant de l'acide p-diamidodiphénylaminedisulfonique :

$$AzH^2 - C_6H_3(SO^3H) - AzH - C_6H_3(SO^3H) - AzH^2$$

Ce dernier s'obtient par la condensation de l'acide p-nitrochlorobenzène-o-sulfonique avec l'acide p-phénylènediaminesulfonique.

Ce produit est d'abord réduit, puis traité par les acides minéraux étendus à une certaine température ; pendant ce traitement, le groupe sulfo qui se trouve en ortho est éliminé. Le groupe qui se trouve en méta n'est éliminé qu'à haute température.

Remarque. — Dans le brevet anglais de la même maison, n° 7261, on décrit la préparation de l'acide p-amidooxydibenzylaminecarbonique, qui s'obtient également en partant du dérivé sulfonique :

$$OH - C_6H_3(COOH) - AzH - C_6H_3(SO^3H) - AzH^2$$

qui, traité par les acides étendus, perd son groupe sulfonique situé en ortho. Ce n'est donc pas un fait isolé, mais peut-être bien une règle générale.

Procédé de préparation d'un colorant bleu dérivé de l'amidooxyanthraquinone, par les FARBENFABRIKEN BAYER et C°. — (Br. allemand 119228, du 7 février 1899. Addition au n° 96364, du 18 février 1897.)

Quand on traite les acides dinitroanthrarufinedisulfoniques et les acides dinitrochrysazinesulfonique par un excès de sulfure de sodium, il y a réduction des groupes nitrés en même temps qu'il y a élimination d'un groupe sulfonique. On obtient les acides diamidoanthrarufinemonosulfonique et diamidochrysazinemonosulfonique à l'état pur.

Préparation d'acide dihydroxylaminochrysazinedisulfonique, par les FARBENFABRIKEN BAYER, à Elberfeld. — (Br. allemand 119229, du 10 avril 1900. Addition au n° 96364, du 18 février 1897.)

Ce procédé consiste à réduire l'acide dinitrochrysazinedisulfonique par le sesquioxyde de soufre à la température de 40-50°.

Il est bon de ne pas employer d'acide sulfurique fumant trop concentré et non plus un trop grand excès de soufre, car l'excès d'acide conduirait à la formation de la quinoneimide (brevet 116746) (1) et l'excès de soufre provoquerait une réduction plus énergique avec formation du dérivé diamidé.

L'addition d'acide borique à la fonte n'a pas beaucoup d'influence sur la formation de l'hydroxylamine, mais il est cependant bon d'en ajouter, car on évite ainsi complètement la formation de la quinoneimide, même lorsqu'on a employé un excès considérable d'acide sulfurique et de soufre.

L'hydroxylamine ainsi obtenue est identique à celle décrite dans le brevet 100137.

Préparation d'un colorant direct, par les FARBWERKE, MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Hœchst. — (Br. allemand 119248, du 19 septembre 1899.)

Procédé consistant à chauffer la naphtazarine avec des sulfures alcalins en présence de chlorure de zinc. Le colorant ainsi obtenu teint le coton directement en nuances violet rouge, qui virent au noir

---

(1) *Moniteur scientifique*, 1901, brevets, p. 180.

intense lorsqu'on les traite par des sels métalliques. Si, lors de la fusion, on ajoute des sels ammoniacaux comme, par exemple, du chlorhydrate d'ammoniaque, le colorant obtenu est légèrement plus bleu.

Préparation d'indigo pur, par J. R. Geigy et C°, à Bâle. — (Br. allemand 119280, du 18 juillet 1899.)
On réduit l'α-isatineanilide par le sulfure d'ammonium en solution convenable ; on obtient ainsi de l'indigo presque pur, mélangé seulement d'une trace d'indirubine. Mais on peut obtenir l'indigo mélangé de telle quantité d'indirubine qu'il convient, en opérant la réduction de l'α-isatineanilide en présence d'isatine.

Procédé de préparation de colorants polyazoïques substantifs, par Kalle et C°, à Biebrich. — (Br. allemand 117300, du 12 mai 1898. Addition au n° 93595, du 31 mars 1895.)
Ces colorants polyazoïques dérivent de la métanaphtylènediaminesulfonique et sont obtenus ainsi :
On combine une tétrazoparadiamine avec 1 molécule, soit d'un acide naphtylamine β_3 ou β_4, soit avec 1 molécule d'acide γ, le produit intermédiaire est de nouveau diazoté et le tétrazoïque non symétrique formé est combiné à 1 molécule d'un acide amidonaphtolsulfonique et 1 molécule de métanaphtylènediaminesulfonique.

Préparation de colorants monoazoïques, par les Farbenfabriken Bayer et C°. — (Br. allemand 119662, du 14 avril 1899.)
Les dérivés diazoïques des nitroalphanaphtylaminesulfoniques, qui possèdent le groupe nitré en para par rapport au groupe amidé fournissent, quand on les combine aux alkyl ou alphyl-α-naphtylamines des colorants pour laine bleu pur, qui se distinguent par leur solidité au foulon et à la lumière.

Procédé de préparation de colorants solubles dérivés de l'anthracène, par la Badische Anilin et Sodafabrik. — (Br. allemand 119362, du 22 février 1900.)
Procédé consistant à condenser les dérivés halogènes des monoamidoanthraquinonesulfoniques avec les amines aromatiques. Pour cela, il suffit de chauffer le mélange des deux corps jusqu'à ce que l'intensité de la coloration n'augmente plus, laisser refroidir et traiter par la benzine qui dissout l'excès d'amine.
La matière colorante teint la laine en nuances allant du violet au bleu.

Procédé de préparation des tolunaphtacridines, par Fritz Ullmann, à Genève. — (Br. allemand 119573, du 4 août 1898.)
On obtient la toluhydronaphtacridine en faisant réagir la p-toluidine ou son chlorhydrate sur le ββ-dioxydinaphtylméthane. La réaction est la suivante :

$$C_{10}H_6(OH)-CH^2-C_{10}H_6(OH) + AzH^2-C_6H_4-CH^3 = H^2O + C_{10}H_6(OH)\ \ +\ \ C_{10}H_6 \begin{cases} CH^2 \\ AzH \end{cases} C_6H_3-CH^3$$

Cette hydroacridine s'oxyde déjà en partie pendant la réaction et donne la tolunaphtacridine identique à celle du brevet 117472.

Préparation de l'éther benzylique de l'acide salicylique, par l'Actiengesellschaf für Anilin-fabrikation, à Berlin. — (Br. allemand 119463, du 16 septembre 1899.)
En faisant agir le chlorure de benzyle sur les sels alcalins de l'acide salicylique, on arrive à benzyler le groupe carboxyle. La réaction se fait déjà à la température du bain-marie, mais vers 130-140° elle est plus rapide et plus complète. L'éther benzylique constitue un liquide incolore, sans odeur, à peine soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et l'éther. Il bout à 208° sous 26 millimètres. Il doit être employé en thérapeutique.

Préparation de bases du type l'hexahydrooxybenzylamine, par Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (Br. allemand 119862, du 24 décembre 1899.)
Quand on fait réagir l'ammoniaque, ou les amines primaires ou secondaires aliphatiques ou aromatiques sur les oxyméthylènecyclocétones, on obtient les amineméthylènecyclocétones du type général :

$$C_4 \text{(cycle)}\begin{cases} C = CH - OH \\ CO \end{cases} + AzR^2H = C_4 \text{(cycle)}\begin{cases} C = CH - Az\begin{cases} R \\ R \end{cases} \\ CO \end{cases} + H^2O$$

Dans cette formule, R signifie, soit de l'hydrogène, ou un radical aliphatique (CH^3, C^2H^5), ou un radical aromatique.

Sous l'influence des agents réducteurs, comme le sodium et l'alcool, ces dérivés sont transformés en oxybenzylamines :

C
C — ⬡ — CH — CH^2 — Az<R R
C — ⬡ — CHOH
C

Ainsi, l'anilidométhylènementhone donne, par réduction, l'isopropylméthyloxyhexahydrobenzylamine :

CH^3 \ / CH^3
CH
|
CH
|
H^2C — ⬡ — CO
H^2C — ⬡ — C = CH — AzH — C^6H^5
|
CH
|
CH^3

⟶

CH^3 \ / CH^3
CH
|
CH
|
H^2C — ⬡ — CHOH
H^2C — ⬡ — CH — CH^2 — AzH — C^6H^5
|
CH
|
CH^3

L'éthylamidométhylènementhone donne l'isopropylméthyloxyhexahydrobenzyléthylamine :

CH^3
|
CH
|
CH^2 — ⬡ — C = CH — AzH — C^2H^5
CH^2 — ⬡ — CO
|
CH
|
CH
CH^3 / \ CH^3

⟶

CH^3
|
CH
|
CH^2 — ⬡ — CH — CH^2 — AzH — C^2H^5
CH^2 — ⬡ — CHOH
|
CH
|
CH
CH^3 / \ CH^3

Ces produits doivent être employés pour préparer des parfums.

Préparation de p-amidobenzaldéhydeorthosulfonique, par Levinstein limited, à Manchester. — (Br. allemand 119878, du 9 février 1899. Addition au n° 115410, du 19 septembre 1897.)

On a montré dans le brevet allemand 115410 que les dérivés substitués de l'acide stilbènedisulfonique sont transformés facilement par les agents oxydants en produits de substitution de l'acide benzaldéhyde-o-sulfonique.

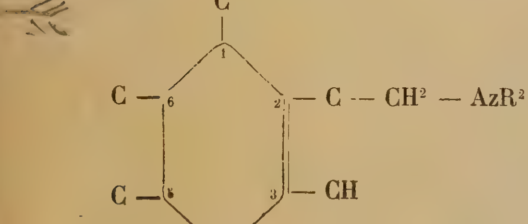
L'acide diamidostilbènedisulfonique oxydé par le permanganate en solution neutre donne presque quantitativement la p-amidobenzaldéhyde-o-sulfonique.

L'aldéhyde ainsi obtenue est identique avec celle décrite dans le brevet 86874.

Préparation de tétrahydrobenzylamines, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (Br. allemand 119879, du 24 décembre 1899.)

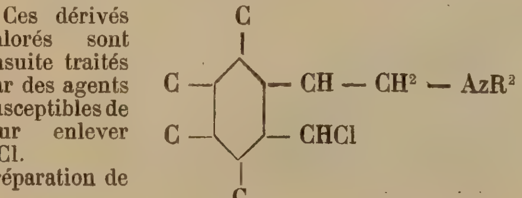
Les hexahydrooxybenzylamines du brevet 119862 (précédent) sont facilement transformées en bases tétrahydrobenzylamines du type :





dans lesquelles R représente, soit de l'hydrogène, soit un radical aliphatique ou aromatique. Il n'est pas encore certain que la double liaison se trouve en 2,3, il est possible qu'elle se trouve en 3,4.

Pour effectuer l'anhydrisation des hexahydrooxybenzylamines en tétrahydrobenzylamines, on commence par traiter ces composés par du pentachlorure de phosphore qui remplace le groupe OH par Cl :



Ces dérivés chlorés sont ensuite traités par des agents susceptibles de leur enlever HCl.

Les tétrahydrobenzylamines doivent servir à la préparation de parfums.

Production de nuances bleues presque noires sur coton et soie au moyen d'acides amidonaphtolsulfoniques $\alpha_1\alpha_2$, par la Badische anilin et Soda fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 119958, du 20 mars 1899. Addition à 116676, du 13 mars 1899.)

On foularde le tissu avec les sels de l'acide $\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtolsulfonique, puis on combine avec un diazoïque ou une nitrosamine. Le monoazoïque ainsi obtenu est diazoté et transformé en disazoïque à la façon habituelle.

(Voir le brevet principal, *Moniteur scientifique*, 1901, brevet, p. 179.)

Préparation d'un colorant monoazoïque violet, par la Badische anilin et sodafabrik, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 120048, du 27 juin 1900.)

On diazote l'acide amidonaphtoldisulfonique $\alpha_1\alpha_4\beta_2\beta_3$ avec l'α-naphtylamine. On obtient un colorant teignant la laine en belles nuances violettes uniformes et très résistantes.

Préparation de colorants monoazoïques, par la Société pour l'industrie chimique de Bâle. — (Br. allemand 120081, du 16 mars 1900.)

Les colorants azoïques dérivés des acides $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtoldisulfoniques sont transformés en dérivés sulfaminés en faisant réagir sur eux les alphylsulfochlorures en solution aqueuse et en présence d'acétates. Les nouveaux produits teignent la laine en nuances allant du rouge bleuâtre au violet.

Procédé pour transformer les anthradiquinones ou les anthradiquinoneimides en oxyanthraquinones ou amidooxyanthraquinones, par les Farbenfabriken Bayer et C°. — (Br. allemand 119756, 7 octobre 1899.)

Les anthraquinones ou les anthraquinoneimides qui ne renferment pas de groupe hydroxyle dans le noyau qui possède le groupe quinone ou quinoneimide sont transformés sous l'action de l'acide borique en dérivés plus oxygénés ou en amidooxyanthraquinones.

Aussi, la quinone de la pentacyanine donne dans ces conditions l'hexaoxyanthraquinone :

OH, OH, OH (noyau — CO — CO —) O, O + H^2O = HO, OH, OH (noyau — CO — CO —) OH, OH, OH

De même la quinone de l'acide diamidoanthrarufinedisulfonique donne l'acide diamidoanthrachrysonedisulfonique

HO^3S, AzH, O (noyau — CO — CO —) O, AzH, SO^3H + 2 H^2O = HO^3S, AzH^2, OH (noyau — CO — CO —) OH, AzH^2, SO^3H

Procédé de préparation de colorants anthracéniques verts solides au foulon, par la Badische anilin et sodafabrik, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 119959, du 9 juin 1899.)

On sait qu'en soumettant les dinitroanthraquinones à l'action de l'acide sulfurique et de l'acide borique avec ou sans agent réducteur, on obtient des matières colorantes vertes ou bleues qui ne sont pas très solides au foulon.

Les colorants connus sous les noms de brillante alizarinecyanine 3G. de la Compagnie Bayer ne possèdent également pas une solidité suffisante. On peut transformer ces produits en colorants solides au foulon en les chauffant en vase clos à haute température avec de l'ammoniaque et des alcalis caustiques.

Préparation d'indigo et de ses homologues, par Rod. Geigy et C° à Bâle. — (Br. anglais 119831, du 12 décembre 1899. Addition à 119280, du 18 juillet 1899.)

On emploie à la place de l'α-isatineanilide du brevet principal les homologues supérieurs décrits dans le brevet 115465. Ces homologues sont transformés en indigos substitués par réduction au moyen du sulfhydrate.

Procédé de préparation de colorants du groupe des quinoneimides teignant sur mordants, par la Chemische fabrik von Heyden, à Radebeul, près Dresde. — (Br. allemand 119863, du 22 décembre 1898.)

Ces colorants s'obtiennent en faisant agir les acides amidooxycarboxyliques aromatiques sur des dicétones qui ne sont pas elles-mêmes des colorants.

Préparation de dérivés de l'anthraquinone, par la Badische anilin et sodafabrik. — (Br. allemand 120265, du 30 mars 1900.)

Les produits de condensation des diamidoanthraquinones 1.3, 1.5 ou 1.8 avec la formaldéhyde et l'acide sulfureux sont transformés en composés halogénés. Ceux-ci teignant la laine sur bain acide en orangé rouge et peuvent être condensés avec les amines aromatiques pour donner des colorants verts pour laine.

Procédé de préparation de colorants bleu verts dérivés de l'anthraquinone, par la Badische anilin et Sodafabrik, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 120266, du 13 avril 1900.)

Les produits halogénés décrits dans le brevet 120265 précédent peuvent être condensés avec les amines aromatiques.

Les produits de condensation sont ensuite sulfonés et constituent alors des matières colorantes teignant la laine chromée en nuances bleues ou bleu vert très solides.

Procédé de préparation de colorants du triphénylméthane, par Bœhringer et Lœhne, à Waldhof-Mannheim. — (Br. allemand 120465, du 12 juin 1900.)

Ce procédé consiste à chauffer les acides amidophényltartroniques avec les amines aromatiques en présence d'un oxydant identique au brevet anglais 23687. Analysé dans le *Moniteur*.

Préparation d'un colorant dihydroxylé dérivé de l'acridine, par Léopold Cassella et Cº, à Frankfort. — (Br. allemand 120466, 23 août 1900.)

Le produit de condensation obtenu au moyen de formaldéhyde et de 2 molécules de p-amidocrésol (1,3,4) en solution acide est chauffé avec des acides minéraux étendus qui le transforment en dioxyditoluacridine :

$$(OH)(AzH^2)(CH^3)C_6H_2-CH^2-C_6H_2(H^2Az)(OH)(CH^3) = AzH^3 + (HO)(H^3C)C_6H_2\langle{}^{AzH}_{CH^2}\rangle C_6H_2(OH)(CH^3)$$

Cette acridine convient à la teinture du cuir et à l'impression sur calicot.

Préparation de colorants directs sulfurés, par la Société pour l'industrie chimique, à Bâle. — (Br. allemand 120175, du 24 février 1900.)

Les dérivés non sulfonés du p-nitrotoluène traités par les alcalis fournissent des produits de condensation qui, fondus ensuite avec du soufre et des sulfures alcalins, donnent des colorants bruns. On peut aussi effectuer la condensation en présence d'amines aromatiques.

Exemple. — On dissout 20 parties de dinitrotoluène 1.3.4. dans 100 parties d'alcool, on y ajoute 25 parties de soude caustique concentrée et on refroidit de façon à ce que la température ne monte pas au-dessus de 60-80°. On précipite ensuite le produit de condensation par l'acide acétique.

10 parties du produit ainsi obtenu sont chauffés avec 20 parties de sulfure de sodium et 8 parties de soufre d'abord à 100-140° puis à 190-210° pendant 12 heures. On obtient un produit teignant le coton en brun solide.

Préparation de colorants noirs substantifs, par la Société anonyme des matières colorantes de Saint-Denis. — (Br. allemand 120467, du 30 janvier 1900. Addition à 113893, du 22 septembre 1899.)

Dans le brevet principal on a décrit des colorants noirs obtenus en fondant avec le soufre et les sulfures des dérivés polyamidés ou oxyamidés. Dans cette addition, on remplace une partie de ces produits par la quantité équivalente de dérivés nitrés.

(Voir brevet anglais 1150 de 1900. *Moniteur scientifique*, 1901, brevets, p. 197).

Préparation de colorants sulfurés directs, pa. The Clayton aniline Cº, à Manchester. — (Br. allemand 120560, du 19 octobre 1898.)

Ce procédé consiste à oxyder les dérivés parasubstitués du benzène qui sont susceptibles d'être convertis en dérivés quinoniques, en présence de 2 molécules d'acide thiosulfurique ou d'un sel. La quantité d'oxydant employée correspond à 2 atomes d'oxygène et le produit qui se forme est l'acide dithiosulfonique correspondant.

Les composés parasubstitués dont il est ici question sont la p-phénylènediamine, le p-amidophénol, etc.

Ces acides dithiosulfoniques sont ensuite oxydés en présence de paradiamine ou de p-amidophénols et les nouveaux dérivés quinoniques sont chauffés avec des acides dilués qui les transforment en colorants.

On peut aussi remplacer les diamines et les amidophénols dans la préparation des acides dithiosulfoniques par les nitrosophénols ou les nitroses des amines tertiaires.

Préparation d'un colorant noir pour coton, par l'Aktiengesellschaft für anilinfabrikation, à Berlin. — (Br. allemand 120561, du 29 décembre 1899.)

L'acide dinitrooxydiphénylaminesulfonique

$$AzO^2-C_6H_3(AzO^2)-AzH-C_6H_3(SO^3H)-OH$$

est traité par les agents réducteurs et le produit de réduction transformé par oxydation en oxyamidophénazinesulfonique puis fondu avec du soufre et des sulfures alcalins, il donne un colorant noir direct.

(Voir le brevet anglais correspondant 7333, où sont indiqués les détails.)

Préparation d'un produit de condensation homogène et stable de la formaldéhyde avec l'indigo blanc, par la Badische anilin et sodafabrik. — (Br. allemand 120318, du 8 octobre 1899.)

Par l'action de la formaldéhyde sur le leuco-indigo soit en solution neutre ou en suspension, on obtient un produit de condensation stable et très précieux, car il est facilement de nouveau converti sur fibre en leucoindigo et par suite en indigo. Il est essentiel que la réaction se fasse en solution neutre ou bien sur le produit en suspension, car si la solution n'est pas rigoureusement neutre on obtient un mélange d'un produit amorphe soluble dans l'alcool et d'un produit cristallisé peu soluble dans l'alcool. Ce même résultat s'obtient en précipitant par un acide le produit obtenu par l'action de la formaldéhyde sur une solution alcaline d'indigo blanc. (Br. français 287894.)

La nouvelle combinaison formaldéhydique est déjà décomposée à la température ordinaire par les alcalis caustiques, les carbonates et les terres alcalines, en aldéhyde formique et leucoindigo. On peut imprimer ce produit avec de la soude caustique, vaporiser et développer l'indigo sur fibre (1).

Préparation de nitrométaphénylènediaminesulfonique, par la BADISCHE ANILIN et SODAFABRIK. — (Br. allemand 120345, du 30 septembre 1899.)

L'acide nitrométaphénylènediaminesulfonique :

AzH^2 — AzO^2 — AzH^2 — SO^3H

s'obtient en partant de l'acide dichlorobenzènesulfonique préparé en sulfonant la dichlorobenzène 1,3. Cet acide sulfonique est nitré en solution sulfurique et fournit l'acide nitrodichlorobenzènesulfonique qui est chauffé avec de l'ammoniaque à 150-160°. Les deux atomes de chlore sont remplacés par des groupes amidés.

Procédé de préparation d'acides amidophényltartroniques, par CH. BŒHRINGER et LŒHNE, à Waldhof. — (Br. allemand 120375, du 26 juin 1900. Addition à 112174, du 26 mars 1899.)

Les combinaisons de l'alloxane avec les bases aromatiques traitées par les alcalis caustiques concentrés sont décomposés à la température ordinaire en acides amidophényltartroniques et dérivés de l'urée.

Procédé de préparation d'acides thiosulfoniques des amines aromatiques et des métadiamines, par la CLAYTON ANILINE C° LTD., à Manchester. — (Br. 120504, du 14 mars 1900.)

Les amines aromatiques ou les métadiamines chauffées avec du soufre dans certaines conditions donnent des disulfures du type $AzH^2 — R — S — S — R — AzH^2$.

Ces disulfures traités par l'acide sulfureux donnent des acides thiosulfoniques des amines ou des métadiamines.

Procédé de préparation d'$\alpha_1\alpha_3$-chloronitronaphtaline au moyen d'α-chloronaphtaline, par la SOCIÉTÉ GRIESHEIM-ELEKTRON, à Frankfort. — (Br. allemand 120585, du 20 octobre 1900.)

Le produit de la nitration de l'α-chloronaphtaline ne consiste pas uniquement en 1.4 chloronitronaphtaline comme on l'indique dans la littérature. Il renferme aussi les deux autres isomères 1,5 et 1,8, le premier en assez grande quantité et le dernier en très petite quantité et on peut, par des recristallisations dans l'alcool, se procurer une partie du dérivé 1,4 à l'état pur.

Par le procédé du brevet 117006 (2) on peut transformer la 1,4-chloronitronaphtaline en nitronaphtylamine et la séparer ainsi des isomères 1,5 et 1,8. Ce procédé consiste à traiter le produit brut de la nitration par l'ammoniaque sous pression et à enlever les 2 isomères 1,5 et 1,8 par des dissolvants appropriés tels que le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone, etc.

Procédé de préparation de colorants bleus solides au foulon, appartenant au groupe de l'anthracène, par la BADISCHE ANILIN et SODAFABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 120622, du 10 juin 1899.)

On a préparé par l'action d'acide sulfurique fumant et d'acide borique sur les dinitroanthraquinones des colorants bleu verdâtres pour mordants mais dont la solidité au foulon laisse beaucoup à désirer. Quand on chauffe ces produits avec des solutions concentrées d'alcalis caustiques ils sont transformés en colorants plus bleus solides au foulon. Parmi les composés qui sont encore susceptibles d'être traités ainsi se trouvent aussi les alizarinecyanines brillantes 3G. des Farbenfabriken Bayer.

Préparation d'un colorant brun direct, par l'AKTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION de Berlin. — (Br. allemand 120833, du 30 septembre 1900.)

Le colorant azoïque résultant de la combinaison du nitroamidophénol :

OH — AzH^3 — AzO^2

avec la métatoluylènediamine est fondu avec du soufre et des sulfures alcalins. On obtient ainsi un produit teignant le coton en olive brun foncé. Le traitement aux sels de cuivre ou de chrome n'influence que bien peu la nuance. Par contre, si l'on traite les teintures par des solutions de p-nitrodiazobenzol, la nuance devient d'un brun jaunâtre brillant.

Procédé de préparation de colorants directs teignant en gris foncé, par MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Hœchst. — (Br. allemand 120889, du 13 septembre 1900.)

Le produit provenant de l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'$\alpha_1\alpha_3$-dinitronaphtaline en solution sulfurique est fondu avec des sulfures alcalins en présence ou non de chlorure de zinc. Le colorant teint en gris foncé qui devient noir par un passage en sel de cuivre.

Remarque. — Le produit résultant de l'action de l'hydrogène sulfuré sur la dinitronaphtaline $\alpha_1\alpha_3$ est décrit dans le brevet anglais 6053 de la Badische anilin und Sodafabrik, ainsi que dans le brevet français 299061 de la même maison, analysé dans le *Moniteur scientifique*, 1901, brevets, p. 188.

Procédé de préparation d'indigo et d'indigo substitué au moyen des éthers des acides anthranilamidoacétiques, par la CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN, à Radebeul, près Dresde. — (Br. allemand 120321, du 30 mars 1899.)

On chauffe les sels des éthers acides phénylglycineorthocarboxyliques avec de l'anhydride acétique et

(1) Voir le brevet anglais correspondant. *Moniteur scientifique*, 1901, brevets, p. 95.
(2) *Moniteur scientifique*, 1901, brevets, p. 185.

de l'acétate de soude anhydre. Le produit de la réaction est ensuite oxydé en solution alcaline au moyen d'un courant d'air. Il est probable que dans cette réaction il se forme de l'indoxyle ou son dérivé acétylé comme produit intermédiaire. On peut aussi se servir du produit brut avant l'oxydation, il constitue alors un excellent produit intermédiaire pour l'impression.

Procédé de préparation d'une laque au moyen d'acides β-naphtylaminesulfoniques et de β-naphtol, par la Badische anilin et sodafabrik. — (Br. allemand 120322, du 16 janvier 1900. Addition à 112833, du 17 décembre 1899.)

A la place des colorants azoïques provenant de l'acide β_1-naphtylamine-α_1-sulfonique et de β-naphtol, on emploie dans cette addition les produits de la combinaison du β-naphtol avec les diazoïques des acides. β_1-naphtylamine, monosulfoniques α_3, α_4, β_3 ou β_4.

B. — BREVETS FRANÇAIS

Analysés par M. Thabuis

Procédé de fabrication de matières colorantes bleu noir contenant du soufre, par Compagnie Parisienne de couleur d'aniline, cert. d'add. au brevet pris le 25 novembre 1898. — (Br. 283414. — 31 octobre 1899. — 20 février 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer à 150°-200° C. avec du soufre et des sulfures alcalins, le produit de condensation de l'acide p-amido, salicylique avec l'acide 1,4,5-nitrochlorobenzolsulfonique ou de l'acide 1 : 4 : 5 nitrochlorobenzoïque.

Nouvelles couleurs brunes sulfurées directes et leur procédé de fabrication, par Vidal rep. par Chassevent. — (Br. 300983. — 6 juin 1900. — 20 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer les dérivés dinitrés du benzène, du toluène, de la naphtaline à 100° avec une solution de soufre dans les alcalis caustiques, puis les corps bruns obtenus peu solubles dans l'eau sont chauffés à 250° C. dans du sulfure de sodium et donnent des colorants solubles.

Description. — Faire dissoudre dans une marmite chauffée à feu nu dans 100 litres d'eau, 100 kilogrammes de soude caustique solide, puis 60 kilogrammes de soufre. Après dissolution, diminuer le feu et ajouter 40 kilogrammes de dinitrotoluène (1 : 2 : 4) avec précaution. Quand la réaction est terminée on ajoute 70 kilogrammes de sulfure de sodium et on chauffe à 210-250° C. jusqu'à ce qu'une dessiccation complète.

Procédé pour la fabrication de nouvelles matières colorantes dérivées de l'anthraquinone, cert. d'add. au brevet pris le 3 décembre 1894, par Société Farbenfabriken, rep. par Thirion. — (Br. 243315. — 25 août 1900. — 5 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à remplacer dans les dérivés nitrés de l'anthraquinone les groupes nitrés par des amines aromatiques. Les sulfos de ces dérivés teignent la laine mordancée ou non. En outre, ces produits sont précieux en ce que, par un traitement ultérieur avec les amines ils sont transformés en colorants verts par exemple.

Description. — *Exemple:* Chauffer au bain-marie 10 kilogrammes d'α-nitroquinizarine avec 100 kilogrammes de paratoluidine jusqu'à ce que la couleur de la fonte ne change plus. Ensuite laisser refroidir à 50° C., verser dans 200 kilogrammes d'alcool. On obtient de petites aiguilles. Les sulfos donnent sur laine non mordancée des nuances allant du rouge au violet ; sur laine chromatée des nuances bleues ou bleu verdâtre solides au lavage et à la lumière.

Procédé pour la fabrication de nouvelles matières colorantes dérivées de l'anthraquinone, cert. d'add. au brevet pris le 3 décembre 1894, par Société Farbenfabriken, rep. par Thirion. — (Br. 243315. — 29 novembre 1900. — 1er mars 1901).

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer de nouveaux colorants de la série du bleu de quinizarine en condensant une molécule d'acide nitroérythrooxyanthraquinonesulfonique, 1 molécule de nitroérithrooxyanthraquinone avec 1 molécule d'une amine aromatique primaire.

Même brevet que ci-dessus. — (Br. 243315, cert. d'add. du 11 mars 1901. — 17 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant : 1° à remplacer dans l'amidooxyanthraquinone 1 : 4 : ou ses sulfos le groupe hydroxyle par condensation avec des amines aromatiques par des restes d'amines primaires ; 2° à substituer dans la p-nitro-p-amidoanthraquinone, le groupe nitré par le reste d'amine primaire de la série aromatique.

Même brevet que ci-dessus. — (Br. 243315, cert. d'add. du 12 avril 1901. — 19 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à obtenir des colorants de la série du vert de quinizarine en condensant le 1 : 4 dichloroanthraquinone avec des amines primaires de la série aromatique.

Préparation d'acides sulfoniques de nouvelles matières colorantes de l'anthraquinone, par Société Farbenfabriken, rep. par Thirion. — (Br. 243316, cert. d'add. du 2 février 1901. — 15 mai 1901.)

Objet du brevet. — Colorants nouveaux de la série des acides sulfos des alphylamidoanthraquinones (alphylidoanthraquinones) obtenus en sulfonant les tétraalphylidoanthrabuinones de la formule générale :

AzHR — CO — CO — AzHR

R = reste aromatique quelconque

Les tétradérivés peuvent être obtenus par condensation des α-dinitro-α-dihalogèneanthraquinones avec les amines aromatiques. Les groupes nitrés et halogènes sont remplacés par des restes amidés. On chauffe pour cela les composés anthraquinoniques avec l'amine aromatique.

Production de dérivés halogénés de la 1 : 4 diamidoanthraquinone et des matières colorantes dérivées, cert. d'add. au brevet pris le 4 septembre 1899, par Société Badische Anilin und Soda Farrik, rep. par Blétry. — (Br. 292271. — 27 août 1900. — 18 décembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à employer les dérivés halogénés de la 1 : 4' diamidoanthraquinone pure, soit ses isomères purs, soit à l'état de mélange, soit avec la 1 : 4 diamidoanthraquinone pure ainsi que les dérivés multicolores des diamidoanthraquinones.

Nouvelles matières colorantes noires substantives, par Société Anonyme de matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis, rep. par Armengaud jeune cert. d'add. au brevet pris le 8 septembre 1899. — (Br. 292400. — 12 janvier 1901. — 23 avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à appliquer le procédé du brevet principal à des dérivés plus complexes et en particulier aux amines secondaires à deux noyaux aromatiques identiques ou différents, ayant au moins deux groupes substituants OH ou AzH^2 ou Az ou AzO^2.

Même brevet que ci-dessus. — (Br. 292400, cert. d'add. du 9 février 1901. — 23 mai 1901.)

Objet du brevet. — Modification au brevet principal consistant à arrêter la réaction après sa première phase, c'est-à-dire après avoir chauffé seulement à 150-160° C. sans dépasser cette température : on obtient des colorants bleus ou bleus violacés.

Production de nouvelles matières colorantes azoïques teignant directement le coton, cert. d'add. au brevet pris le 8 février 1900. — (Br. 296993. — 15 octobre 1900. — 16 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner l'acide β_1-benzoylamido-α_3-naphtol β_4-sulfonique obtenu par l'action du chlorure de benzoyle sur l'acide β_1-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfonique avec une molécule d'un dérivé diazoïque. Ce colorant teint le coton non mordancé en nuances rouges très pures, très solides aux acides.

Production de nouvelles matières colorantes azoïques et de produits intermédiaires pour la préparation de ces colorants, cert. d'add. au brevet pris le 19 février 1900, par Société Anonyme des produits Fred. Bayer. — (Br. 297367. — 18 octobre 1900. — 22 janvier 1901.)

Objet du brevet. — 1° Préparation de dioxydinaphtyléthylènediamines et leurs dérivés par l'action du chlorure d'éthylène sur les amidonaphtols ou leurs dérivés qui n'ont pas les groupes amidés et hydroxylés en position o et péri ; 2° Préparation de dioxycarbonylméthylènedinaphtylamines et de leurs dérivés en faisant réagir le chlorure d'acétyl chloré sur les amidonaphtols ou leurs dérivés qui n'ont pas non plus les amido ou hydroxyle-groupes en o ou en péri ; 3° Préparation de guanidine par action de l'ammoniaque ou d'une amine primaire aliphatique ou aromatique ou leurs dérivés sur les dérivés de la thiourée obtenue avec les amidonaphtols qui n'ont pas de groupes amidés ou hydroxylés en o ou péri ; 4° Préparation de matières colorantes azoïques par action des dérivés ci-dessus sur une molécule d'un diazo d'un produit intermédiaire obtenu par la combinaison d'un tétrazo avec des corps appropriés, ou une demi molécule d'un corps tétrazoïque ; 5° Action de deux molécules d'un même ou de différents diazos ou diazoazos ; 6° Faire réagir les produits intermédiaires obtenus par l'action d'un tétrazo sur une molécule d'un tétrazo sur les corps indiqués en (1-3) sur des composants appropriés ; 7° Copuler trois molécules d'un même ou de différents azos ou diazoazos sur les guanidines indiquées ci-dessus.

Même brevet. — (Br. 293367, cert. d'add. du 7 mars 1901. — 12 juin 1901.)

Objet du brevet. — Préparation de dérivés asymétriques de la guanidine et matières colorantes qui en dérivent.

Préparation d'un colorant renfermant du soufre, cert. d'add. au brevet pris le 22 février 1900, par Weissberg. — (Br. 297483. — 16 février 1901. — 25 mai 1901.)

Objet du brevet. — Remplacer la nitroamidooxydiphénylamine par l'o-p-dinitro p-oxydiphénylamine.

Production de dérivés soufrés des indophénols à l'état pur, cert. d'add. au brevet pris le 12 mai 1900, par Société pour l'Industrie chimique, à Bâle, rep. par Armengaud ainé. — (Br. 298075. — 10 novembre 1900. — 15 février 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire des dérivés d'oxydation, des dérivés noirs sulfurés tels que le noir pyrogène, noir immédiat, noir Vidal, etc., en les traitant soit en nature soit sur la fibre par des solutions aqueuses alcalines additionnées ou non d'alcool avec ou sans addition de chlore ou de ses composés oxygénés tels que perchlorates, chlorates, hypochlorites ou persulfates, percarbonates, nitrite de soude, ou de corps susceptibles de dégager ou d'ozoniser l'oxygène tels que l'essence de térébenthine ou des solutions alcalines de cuivre. On obtient ainsi avec le noir Vidal un colorant bleu verdâtre avec le noir immédiat, le noir pyrogène, un bleu foncé rougeâtre qui ressemble au bleu indigo.

Production de colorants bleus pour coton, cert. d'addit. au brevet pris le 5 septembre 1900, par Manufacture Lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 303524. — 11 mars 1901. — 17 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à substituer au sel marin les chlorures des métaux à sulfures solubles dans l'eau pour isoler de la fonte brute les colorants bleus à l'état pur.

Même brevet. — (Br. 303524, cert. d'add. du 28 mars 1901. — 1er juillet 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à employer les dialcoylamidooxydiphénylamines substituées ou la p dialcoylamidophényl-p oxy m tolylamine. On obtient ainsi un colorant bleu rougeâtre vif avec la p dialcoylamido-phényl-p oxy o-tolylamine, colorant bleu foncé avec la p-dialcoylamido-p-oxy m-chlorodiphénylamine et l'acide p-dialcoylamido-p-oxy-diphénylamine-m-carboxylique des colorants bleu verdâtre, qui tous teignent le coton non-mordancé en nuances solides à la lumière, au lavage et au chlore.

Procédé pour la fabrication de matières colorantes bleues pour coton, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 303791. — 15 septembre 1900. — 15 décembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à obtenir des matières colorantes bleues pour coton en chauffant les produits obtenus par l'action de l'hydrogène sulfuré sur la 1 : 5 dinitronaphtaline dissoute dans l'acide sulfurique concentré avec des sulfures alcalins et avec le chlorure de zinc.

Description. — 20 parties du produit résultant de l'action de l'hydrogène sulfuré sur la 1 : 5 dinitronaphtaline dissoute dans l'acide sulfurique concentré à 66° Bé sont chauffées à 130°-160° C. avec 50 parties de sulfure de sodium, 20 parties de soufre et 10 parties de chlorure de zinc. La cuite est grisâtre et facilement soluble dans l'eau ; on peut l'employer directement. Le produit de l'action de l'hydrogène sulfuré sur la dinitronaphtaline ci-dessus en présence de l'acide sulfurique à 66° Bé est presque insoluble dans les alcalis, celui obtenu en présence du monohydrate se dissout en bleu dans les alcalis ou carbonates alcalins.

Procédé pour la production de nouveaux dérivés de l'alphyl : 1 : 4 : nitronaphtylamine et de nouveaux colorants substantifs qui contiennent du soufre, qui en dérivent, par Fabrique de produits chimiques ci-devant Sandoz, à Bâle, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 304369. — 8 octobre 1900. — 7 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Brevet basé sur ce que l'atome de chlore de la 1 : 4 chloronaphtaline et de ses dérivés nitrés et sulfurés est facilement remplacé par un groupe amidé ou alphylamidé. Les dérivés obtenus avec les amidophénols et phénylènediamine et leurs dérivés en présence de sels légèrement alcalins se prètent tout particulièrement à la fabrication de colorants sulfurés. Il suffit de chauffer soit au réfrigérant ascendant, soit sous pression pour accélérer la réaction à 140°-160° C. les dérivés en question, obtenus en solution alcoolique en présence de l'acétate de sodium.

Description. — *Exemple :* On prépare la p oxyphényl : 1 : 4 : 8 : dinitronaphtylamine en chauffant 25 kilogrammes de 1 : 4 : 8 chlorodinitronaphtaline, 10 kilogrammes de paraamidophénol, 20 kilogrammes d'acétate de sodium cristallisé dissous dans 100 kilogrammes d'alcool pendant 24 heures au réfrigérant ascendant jusqu'à disparition de la chlorodinitronaphtaline. On prend 60 kilogrammes de ce corps, on les introduit peu à peu dans une solution de 180 kilogrammes de sulfure de sodium, 60 kilogrammes de soufre, 30 kilogrammes d'eau chauffé à 110°-120° C., dans une marmite munie d'un agitateur. On porte graduellement la température à 130° C. d'abord jusqu'à ce qu'une tâte se dissolve dans l'eau avec coloration légèrement violet, bleu, puis peu à peu à 160° C. température que l'on maintient pendant plusieurs heures jusqu'à siccité complète de la masse. Teint le coton non mordancé, en bain alcalin, additionné de chlorure de sodium et contenant des sulfures en noir foncé sans traitement ultérieur avec des agents oxydants.

Fabrication de matières colorantes bleues acides dérivant de la naphtylmétaphénylènediamine, par Compagnie parisienne de couleur d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 304418. — 10 octobre 1900. — 9 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser la b-dinaphtyl-m phénylènediamine avec la tétraalcoyldiamidobenzophénone en présence de l'acide sulfurique pas trop concentré. Le produit obtenu insoluble dans les acides et les alcalis peut-être considéré comme un mélange d'un dérivé du triphényl ou diphénylnaphtylméthane et du sulfo ou de l'anhydride sulfonique de ce dérivé. Il peut être transformé par sulfonation en un bleu acide qui par sa nuance tient le milieu entre le violet acide CBN et le bleu pour laine R, (produit de condensation sulfoné de la p-tolyl-α-naphtylamine et de la tétraméthylcétone.)

Description. — *Exemples :* Chauffer à 100° C. 68 parties de tétraméthylbenzophénone et 360 parties de b-dinaphtyl-m-phénylènediamine avec 100 parties d'alcool méthylique et 2 400 parties d'acide sulfurique concentré pendant 48 heures. Le produit bleu obtenu est versé dans de l'eau, puis filtré à la trompe et séché. 70 parties de ce produit sont introduites à 0° C. et en refroidissant bien dans de la glace dans 400 parties environ d'acide sulfurique fumant à 7 %. C'est une poudre bleue facilement soluble dans l'eau d'où on la précipite par le sel marin.

Production de nouvelles matières colorantes dérivées du triphénylméthone, par Société anonyme des produits Fréd. Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 304440. — 11 octobre 1900. — 9 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Production de matières colorantes analogues à celles du brevet 217020 du 27 octobre 1891 et d'une grande valeur technique, en condensant les benzhydrols tétraalcoylés avec l'acide dibenzyl-m-xylidine disulfonique symétrique de formule :

$$(CH^3)_2C^6H^2 - Az \begin{cases} CH^2C^6H^4SO^3H \\ CH^2C^6H^4SO^3H \end{cases}$$

et en oxydant les leucobases obtenues. Le colorant ainsi obtenu est une poudre rouge brunâtre : Teint la laine en bain acide en bleu pur très solide aux alcalis.

Description. — *Exemple :* On dissout 16,5 p. du sel de soude de l'acide dibenzoyle-métaxylidine-disulfonique dans 200 parties d'eau et l'on ajoute cette solu-

tion à un mélange fait avec 9 parties de tétraméthyldiamidobenzhyldrol, 90 parties d'eau et 15 parties d'acide sulfurique à 66° Bé. On chauffe à 90°-100° C. jusqu'à ce que l'hydrol soit complètement disparu ; on traite ensuite le leucocomposé à la manière ordinaire. Puis, on prend 16 parties du sel de soude de l'acide sulfoleuco, on le dissout dans 160 parties d'eau additionnées de 16 parties d'acide acétique à 50 °/₀, on ajoute à 50° C. 24 parties de pâte de peroxyde de plomb à 20 °/₀ en ayant soin de remuer continuellement. Ces colorants sont précieux parce qu'ils contiennent deux groupes méthyliques en o par rapport au carbone méthanique. Or on obtient des colorants semblables contenant des groupes méthyles dans deux noyaux benzéniques différents en condensant 1 molécule de p-dialcoylamidobenzaldéhyde avec deux molécules d'acide méthyl ou éthylbenzylmétatoluidinemonosulfonique et en oxydant les leucobases ainsi obtenues.

Procédé de production de colorants jaune orangé dérivés de l'acridine, par Société Actien Gesellschaft fur anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 304442. — 11 octobre 1900. — 9 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire des matières colorantes jaune orangé en chauffant sous pression le tétraamidoditolylméthane avec l'alcool éthylique ou méthylique en présence de l'acide chlorhydrique concentré. (Voir brevet français 241916. — 12 mars 1895.)

Description. — *Exemple :* Chauffer 20 kilogrammes de tétraamidoditolyméthane obtenu en faisant réagir l'aldéhyde formique sur la m-toluylène-diamine), 32 kilogrammes d'alcool méthylique et 36 kilogrammes d'acide chlorhydrique concentré à 20° Bé pendant 4 heures sous une pression élevée et à une température de 150 à 160° C.; laisser refroidir, distiller l'alcool, précipiter la matière colorante par le chlorure de sodium ou le chlorure de zinc.

Production de colorants indigotiques, par Société Badische anilin und soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 304491. — 13 octobre 1900. — 10 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé de production d'acide anthranildiacétique consistant à traiter une molécule d'acide anthranilique par deux molécules d'acide acétique monohalogéné, ou à faire réagir des quantités équimoléculaires d'acide acétique monohalogéné et phénylglycine-o-carboxylique, à transformer cet acide anthranilediacétique en acide indoxyleacétique, ou acide indoxylacétique carboxylique, en acide indigodiacétique et en indigo.

Description. — *Exemple : 1° Acide anthranilediacétique.* — Dissoudre dans 100 litres d'eau 137 kilogrammes d'acide anthranilique, 190 d'acide chloracétique, 165 de carbonate de calcium, chauffer 10 heures à 80° C. L'acide est en feuilles incolores ; 2° *Acide indoxyle acétique.* — Dissoudre 253 kilogrammes d'acide anthranilidiacétique dans 500 kilogrammes de lessive de soude à 40° Bé ; faire bouillir 10 heures, précipiter après refroidissement par l'acide sulfurique. Cristallise en cristaux jaunes; 3° *Acide indoxyle acétique carboxylique.* — 319 kilogrammes d'anthranilidiacétate de sodium neutre sont chauffés 1 heure à 200° C. avec 500 kilogrammes de potasse caustique ; précipiter par l'acide sulfurique après refroidissement, et pulvérisation. L'acide se précipite sous forme d'une poudre peu soluble qui bleuit à l'air ; 4° *Acide indigodiacétique.* — Dissoudre la fonte obtenue en 2° et 3° dans 10 mètres cubes d'eau, former le dérivé indigotique en faisant arriver un courant d'air, puis séparer par un acide minéral. Teint la laine en vert bleu en bain acide ; 5° *Indigo.* — Mélanger 319 kilogrammes d'anthranilediacétate sodique, 500 kilogrammes de potasse caustique et 300 kilogrammes de chaux vive. Chauffer 1 heure à 300° C. après refroidissement, dissoudre dans l'eau et filtrer ; puis séparer l'indigo en introduisant de l'air.

Fabrication d'une matière colorante pour laine, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 304694. — 19 octobre 1900. — 19 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la préparation de matières colorantes teignant la laine en brun rougeâtre qui vire au noir violet, très solide par traitement au chrome ; en diazotant l'acide ortho-orthodiamidophénolsulfonique et en combinant ce diazo avec le β-naphtol.

Description. — *Exemple :* 20,4 p. d'acide ortho-orthodiamidophénolsulfonique sont diazotés avec 14,4 p. de nitrite de sodium et 60 parties d'acide chlorhydrique. Le tétrazo est versé peu à peu dans une solution de 14,6 kil. de β-naphtol et 60 kilogrammes de soude caustique et l'on précipite par le sel marin.

Préparation de nouvelles matières colorantes azoïques, par Société anonyme des produits Fred. Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 304721. — 20 octobre 1900. — 21 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de nouveaux dérivés du pyrazolone qui contiennent le groupe hydroxyle et qui peuvent être employés pour la préparation de matières colorantes azoïques. Ce procédé consiste à traiter les acides hydrazinonaptholsulfoniques, par exemple l'acide β-hydrazino-α_3-napthol-β_4-sulfonique, par des cétones employées dans la préparation du pyrazolone, telles que l'éther acétylacétique, oxalylacétique l'acide dioxytartrique. On combine ces dérivés du pyrazolone avec 1 ou 2 molécules de composés diazoïques et les colorants ainsi obtenus teignent le coton non mordancé ; on peut employer des diazoazos.

Description. — *Exemple :* Dissoudre 25,4 p. d'acide hydrazinonaphtolsulfonique dans 30 parties d'eau chaude avec addition de carbonate de sodium. On verse dans la liqueur 20 parties d'acide acétique et 13 parties d'éther acétylacétique en ayant soin d'agiter constamment. Puis, on chauffe à 80°C., on ajoute un excès d'acide chlorhydrique et l'on obtient des cristaux granuleux. On diazote 9,3 p. d'aniline, on verse la solution diazoïque résultant dans une solution aqueuse de 32 parties de dérivé du pyrazolone, acidulée par l'acide acétique et additionnée d'un excès d'acétate de sodium. Après copulation terminée, on chauffe la liqueur à 80° C. environ. On précipite le nouveau colorant par addition de sel marin, on filtre et l'on fait sécher. Teint le coton non mordancé en nuances rouges pures, solides aux acides et aux alcalis.

Production de colorants monoazoïques brun jaune-brun rouge, par Société Badische anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 304736. — 22 octobre 1900. — 21 janvier 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner les diazos de l'acide picramique ou de l'acide o-amido-o-nitro-phényl-p-sulfonique avec les acides m-oxyphénylglycinesulfonique. On obtient ce dernier en faisant réagir l'acide monochloracétique sur les solutions aqueuses d'acides amidophénolsulfoniques en présence d'agents absorbant l'acide chlorhydrique formé, tels que l'acétate sodique.

Description. — Exemple: Dissoudre 19 kilogrammes d'acide amidophénolsulfonique IV du brevet allemand 70788, ensuite 9,5 kil. d'acide monochloracétique dans 100 litres d'eau, additionner la solution de 34 kilogrammes d'acétate de sodium cristallisé et faire bouillir pendant à peu près 4 heures dans une marmite munie d'un réfrigérant à reflux; laisser refroidir, entourer de glace; le sel de l'acide oxyphénylglycinesulfonique se sépare. 30 kilogrammes d'acide oxyphénylglycinesulfonique sont dissous dans 26,5 kil. de carbonate sodique calciné et 200 litres d'eau. On ajoute le diazo de 200 kilogrammes d'acide picramique dans 300 litres d'eau.

Production de colorant brun pour coton, par Société Actiengesellschaft fur anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 304784. — 23 octobre 1900. — 22 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer le 2 : 4 : 6 trinitrotoluène avec du soufre et des sulfures alcalins.

Description.— 3 kilogrammes de soufre et 8 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé sont chauffés avec 10 kilogrammes d'eau à une température modérée. On ajoute par petites portions 1 kilogramme de 2 : 4 : 6 : trinitrotoluène; on évapore, chauffe à 180°-220° C. et l'on maintient plusieurs heures. Employer directement.

Production d'un colorant brun pour coton, par Société Actiengesellschaft fur anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 304785. — 23 octobre 1900. — 22 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer avec du soufre et des sulfures alcalins l'azo ou le diazo du nitroamidophénol (1 : 2 : 4) avec la métatoluylènediamine.

Description. — Exemple : Dissoudre 115 kilogrammes de sulfure de sodium cristalllin, 29 kilogrammes de soufre et 25 kilogrammes d'eau, ajouter à 80° C. l'azo résultant de 15 kilogrammes de nitroamidophénol et 12,2 kil. de métatoluylènediamine. Chauffer 1 heure à 160° C., puis à 200°-205° C. pendant 3 heures.

Procédé de fabrication d'une matière colorante bleue contenant du soufre et dérivant de la p-amido-p-oxydiphénylamine, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 304884. — 26 octobre 1900. — 26 janvier 1901.)

Objet du brevet.— Production d'une matière colorante obtenue en chauffant la p-amido-p-oxydiphénylamine du brevet allemand 112180 avec du soufre et des sulfures alcalins.

Description. — Exemple : 5 parties de sulfure de sodium cristallisé sont chauffes avec 2 parties de soufre à environ 100° C. On introduit dans la fonte 1 partie de p-amido-p-oxydiphénylamine. On porte à 130°-150° C. pendant 4 à 5 heures. Ne dépasser ni la durée de temps ni la température.

Fabrication de matières colorantes soufrées pour coton et dérivant des dinitronaphtalines 1 : 8 : et 1 : 5 de la trinitronaphtaline et de leurs dérivés, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 304981. — 30 octobre 1900. — 29 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer la 1 : 8 ou la 1 : 5 dinitronaphtaline avec du soufre et du sulfure de sodium en présence de combinaisons de zinc à une température variant de 130° à 250° C. On peut obtenir ainsi des colorants corsés contenant du soufre et teignant directement le coton. Au lieu des dinitronaphtalines on peut employer leurs produits de réduction qu'on obtient par l'action du sucre de raisin, de l'étain, de la soude caustique, du sulfure de sodium et du sulfite de sodium.

Description. — Exemple : 40 parties de dinitronaphtaline sont introduites à 105°-130° C. dans un mélange de 320 parties de sulfure de sodium, 120 parties de soufre et 30 parties de chlorure de zinc. On remue en élevant la température à 150°-160°C. On maintient pendant quelques heures, puis on élève à 220° C. On ferme le récipient, puis on maintient la température encore quelque temps. On peut ajouter le sel de zinc après introduction de la dinitronaphtaline. On peut remplacer le zinc par le chlorure ferreux, l'oxyde de cérium.

Production d'un colorant sulfuré pour coton, par Société Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 305031. — 2 novembre 1900. — 31 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer la dinitrochlorooxydiphénylamine à l'ébullition avec du soufre et des sulfures alcalins pour produire une matière colorante qui teint le coton non mordancé en corinthe foncé très intense (le colorant du brevet 296988 tient en noir verdâtre.)

Description. — Dissoudre 90 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé, 31 kilogrammes de soufre dans 90 kilogrammes d'eau. Ajouter à la température de 80° à 85° C.. 30 kilogrammes de dinitrooxychlorodiphénylamine par petites portions en agitant. Maintenir l'ébullition pendant 22 heures dans un récipient à reflux, précipiter le colorant par un courant d'air. Poudre brun noir soluble au violet dans l'eau contenant du sulfure alcalin.

Fabrication de produits de condensation des dinitronaphtalines 1 : 8 et 1 : 5 et des colorants qui en dérivent, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 305258. — 9 novembre 1900. — 7 février 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser en présence d'agents de condensation alcalins, tels que la soude caustique ou le sulfate de sodium, les dinitronaphtalines 1 : 5 et 1 : 8 avec les phénols amidophénols, mono ou polyatomiques, benzéniques ou naphtaléniques, les acides phénolsulfoniques, phénolcarboxyliques, les amines, les diamines, les amidophénolsulfoconjugués.

Description. — *Exemple :* 20 parties de dinitronophtaline 1 : 8 sont dissoutes dans 8 parties de crésol de goudron à chaud en ajoutant peu à peu, en remuant bien, 260 parties de soude à 40 %. On chauffe jusqu'à ce que la fonte soit visqueuse et noire. On dissout dans l'eau et précipite par un acide, on filtre et on traite à l'éther pour enlever l'excès de crésol. Produit soluble en noir dans la soude caustique On peut fabriquer un colorant soufré avec cette matière en la chauffant avec du soufre et du sulfure de sodium à 110° puis à 220° C.

Fabrication de matières colorantes à mordants de nuances jaune orangé-rouge, par COMPAGNIE PARISIRNNE DE COULEURS D'ANILINE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 305491. — 17 novembre 1900. — 15 février 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner la 5-pyrazolone et ses dérivés avec le diazo de l'o-amidophénol et l'amidonaphtol 2 : 3 et leurs dérivés pour obtenir des colorants jaune orangé et rouge formant des laques.

Description. — *Exemple :* 25 kilogrammes de 6-nitro-2-amidophénol 1 : 4 sulfonate de sodium sont dissous dans environ 500 litres d'eau et diazotés en ajoutant 7 kilogrammes de nitrite et 26 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 30 %. On fait couler la solution limpide lentement et en remuant dans une solution de 19 kilogrammes de 1-phényl-3-méthyle-5-pyrazolone, 12 kilogrammes de soude caustique à 40° B., 6 kilogrammes de carbonate sodique et 7 kilogrammes d'acétate de sodium cristallisé dans 200 litres d'eau. On précipite le colorant par le sel marin.

Production d'un colorant soufré dérivant de la p-dialcoylamido-p-oxydiphénylamine ainsi que son leucodérivé, par MANUFACTURE LYONNAISE DE MATIÈRES COLORANTES, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 305494. — 17 novembre 1900. — 15 février 1901.)

Objet du brevet. — Procédé pour la production de sels solubles dans l'eau du leucodérivé bleu pur qui se forme en chauffant la p-dialcoylamido-p-oxydiphénylamine avec des sulfures alcalins et du soufre, suivant le brevet français du 5 septembre 1900, consistant à séparer par neutralisation le produit brut de la réaction et à en éliminer les sels inorganiques qu'il contient, à le traiter ensuite avec des acides minéraux et à séparer le sel du leucodérivé de sa solution en le précipitant soit avec du sel marin soit avec des acides.

Procédé pour la fabrication de nuances solides, par COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 305648. — 22 novembre 1900. — 22 février 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet la préparation de teintes solides au moyen de matières colorantes pour coton obtenues par l'action de sulfures alcalins sur la naphtazarine ou sur son produit intermédiaire avec ou sans chlorure de zinc, consistant à traiter subséquemment les teintes directes par des sels de métaux.

Nouveau genre de couleurs, par LUMIÈRE, rep. par RABILLOUD. — (Br. 305784. — 27 novembre 1900. — 27 février 1901.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un nouveau genre de couleurs pour la peinture, l'impression et autres images analogues, constituées par des matières inertes teintes, au moyen de couleurs d'aniline, d'alizarine, etc.

Description. — *Exemples :* A) Eau 150 litres, colle forte 1,500 kg. — B) Eau 250 litres, bleu de méthyle 2,500 kil. — C) Eau 500 litres, tannin 4 kilogrammes. Mélanger en trois solutions que l'on porte à l'ébullition. On ajoute 100 kilogrammes de Kieselgühr. On filtre, presse et dessèche. On peut remplacer le Kieselgühr par toute autre substance inerte et le tannin par toute autre matière tannante ou par un dérivé du tannin tel que l'acide gallique ou par des sels métalliques.

Production de produits substitués des colorants soufrés, par SOCIÉTÉ ANONYME DES PRODUITS BAYER, rep. par THIRION. — (Br. 305800. — 28 novembre 1900. — 27 février 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les colorants soufrés à l'état de leucodérivés ou de produits oxydés, soit en substance, soit sur la fibre par des agents alcoylants.

Description. — *Exemple :* 1° On entre le coton teint par 10 % de noir catigène au chrome 5 Cr. dans un bain contenant 5 % de chlorure de benzyle et 10 % de soude caustique à 40° Bé. On lisse dans ce bain une heure à 30° ou 40° C. La nuance brun jaunâtre du coton vire peu à peu au jaune pur solide à la lessive bouillante. 2° On dissout dans 200 litres d'eau 10 kilogrammes de la fonte obtenue en chauffant de l'o-p-dinitro-p-oxydiphénylamine avec du soufre et des sulfures alcalins. On filtre la liqueur qui en résulte et on agite avec 1 kilogramme de chlorure de benzyle. Peu à peu le colorant de benzyle se dépose, ressemblant à de l'indigo. On lave à la ligroïne pour enlever l'excès de chlorure de benzyle. Sur fibre, ce produit donne un bleu indigo solide à la lessive bouillante.

Production des colorants de la série de l'anthracène, par SOCIÉTÉ BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, rep. par BLÉTRY. — (Br. 305831. — 29 novembre 1900. — 28 février 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter par l'ammoniaque ou par des agents qui en dégagent les composés halogénés amidés sulfonés, ou non, et ceux qui sont substitués dans l'azote, sulfoner ensuite éventuellement les produits ainsi obtenus.

Description. — *Exemple :* On prend 20 litres d'eau, 1 kilogramme d'acide anilidoanthraquinone monosulfonique, « α » + « β » (B. F. 294887. — 2 décembre 1894) ; on ajoute à la température ordinaire 1 : 2 kilogrammes de brome et on agite 12 heures. On additionne de chlorure de potassium ou de sodium et filtre le dérivé bromé. On chauffe en autoclave pendant 6 heures, environ à 200° C., 1 kilogrammes de dérivé bromé avec 5 kilogrammes d'ammoniaque à 20 % ; après refroidissement, on précipite par le sel marin.

Procédé pour la fabrication d'Indigo, par la COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 305926. — 3 décembre 1900. — 4 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre l'acide o-chl-benzoïque avec du glycocolle (acide amidocétique) sous forme de sels alcalins avec des alcalis caustiques et redissoudre la masse fondue après refroidissement.

Description. — *Exemple :* 2 parties d'acide o-chlorobenzoïque, 1 partie de glycocolle sont mélangées avec 1 à 2 parties de soude ou de potasse caustique pulvérisée. Et le mélange est chauffé dans un vase approprié à l'abri de l'air. La température monte rapidement à 200°C. Elle s'abaisse et l'on continue à chauffer de 150° à 250° C., jusqu'à ce que la masse fondue soit devenue jaune orangé. On laisse refroidir, on dissout et sature l'alcali par l'acide carbonique et enfin l'on oxyde par un courant d'air à chaud.

Production d'un colorant soufré pour coton, par SOCIÉTÉ ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 305967. — 4 décembre 1900. — 5 mars 1901.)

Objet du brevet. — Chauffer avec du soufre et des sulfures alcalins l'azimidonitrobenzène (Beilstein IV, 1442.)

Description. — *Exemple :* 10 kilogrammes de l'azimidonitrobenzène sont chauffés avec 40 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé 10 kilogramme de soufre un peu d'eau d'abord à 125-130°C. puis graduellement à 180° C. jusqu'à dessiccation. Teint le coton non mordancé en vert olive très stable.

Production d'un colorant soufré pour coton, par ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 305968. — 4 décembre 1900. — 5 mars 1901.)

Objet du brevet. — Remplacer dans le brevet ci-dessus (305967) l'azimidonitrobenzène par l'azimidodinitrodiphénylamine.

Nouvelle matière colorante appelée « Oleocyanine » et son dérivé, la gélatine végétale colorée ou non, par TROTTIER à Hussein Dey à Alger. — (Br. 306082. — 27 novembre 1900. — 8 mars 1901)

Objet du brevet. — Extraction de la matière colorante du fruit d'un arbre de la famille des obéinées croissant sur le littoral de la Méditerranée et notamment sur les côtes de l'Afrique.

Description. — On pulpe, filtre, coagule et évapore le suc et le colorant cristallise. Les acides le font virer au rouge, les alcalis au bleu et l'ammoniaque au vert. En concentrant à froid le suc filtré, on obtient un produit albumineux coloré que l'on peut employer pour l'encollage des liquides.

Transformation des dérivés indigotiques en bleu d'indigo, par SOCIÉTÉ BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, rep. par BLÉTRY. — (Br. 306138. — 10 décembre 1900. — 11 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir le soufre sur certains dérivés leuco, de l'indigo tels que l'indoxyle, le blanc d'indigo en suspension ou bien en solution neutre ou faiblement alcaline. Cette réaction se fait aussi bien sur la fibre qu'en dehors de la fibre.

Description. — *Exemple :* 1° *Oxydation de l'acide indoxylique en indigo.* — Dissoudre dans l'eau 50 kilogrammes du produit brut contenant l'acide indoxylique (B.F. 206982. — 15 juillet 1890.) Ajouter de l'acide jusqu'à neutralisation exacte et introduire en chauffant 4 kilogrammes de soufre finement divisé pour produire l'indigo. 2° *Teinture de laine en bourre, en tissu ou en écheveau.* Introduire à la tempérrture ordinaire 25 kilogrammes de marchandise dans un bain de 12 kilogrammes de thiosulfate de sodium, 0,5 kil. d'alun, on dissout les deux sels dans 30 litres d'eau et 0,5 kil. d'acide sulfurique à 66° B. On brasse la marchandise une demi-heure dans le bain porté à 50°55° C. On rince à l'eau froide et, on entre dans la cuve. Afin que le soufre produise son effet, on donne des passages d'environ une demi-heure.

Production d'acridines dihydroxylées, par MANUFACTURES LYONNAISES DE MATIÈRES COLORANTES, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 306146. — 10 décembre 1900. — 11 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé de production de dihydroxyacridine en chauffant suffisamment longtemgs avec des acides minéraux le tétraamidoditolylméthane qui perd deux groupes amidés qui sont remplacés par deux hydroxyles. On obtient ainsi la 2 : 7 : amido-oxy : 4 : 5 : diméthylacridine.

Description. — *Exemple :* 35 kilogrammes de sulfate de tétraamidotolylméthane sont chauffés en vase clos pendant 10 heures à 180°-200°C. avec 250 litres d'acide sulfurique à 11 $^0/_0$. On dissout dans l'eau bouillante le produit que l'oxyde donne au contact de l'air. Paillettes brun jaunâtre. Teint le coton mordancé au tannin et le cuir en jaune verdâtre.

Production d'un colorant noir pour coton, par SOCIÉTÉ ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 306178. — 11 décembre 1900. — 12 mars 1901.)

Objet du brevet. — Chauffer un mélange à parties équimoléculaires de dinitrophénol et dinitro oxydiphénylamine avec du soufre et des sulfures alcalins.

Description. — *Exemple :* Introduire à 80-90° C. un mélange de 42 parties de dinitrophénol 1 : 2 : 4 et de 28 parties de dinitrooxydiphénylamine dans une solution de 175 parties de sulfure de sodium cristallisé et de 70 parties de soufre dans 200 parties d'eau. Chauffer à l'ébullition pendant 40 heures dans un récipient à reflux. Teint le coton en noir très stable.

Production de sulfoconjugués de la série du diphénylnaphtylméthane, par SOCIÉTÉ ACTIEN GESELLSCHAFT FUR ANILIN FABRIKATION. — (Br. 306262. — 14 décembre 1900. — 16 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à sulfoner les dérivés du diphényl-α-naphtylméthane obtenu en condensant la tétraaldiamidobenzophénone avec les dérivés alcoylés de l'α-naphtylamine. Les colorants obtenus teignent la laine en violet très clair et très intense.

Description. — *Exemple* : 20 parties du bleu victoria 4 R sont introduites dans 80 parties d'acide sulfurique à 30 $^0/_0$ d'anhydride à une température ne dépassant par 20° C., chauffer à 35° C. pendant

une heure environ jusqu'à ce qu'un échantillon se dissolve complètement dans l'ammoniaque diluée. On verse sur la glace, on filtre, on redissout dans l'eau contenant quantité équimoléculaire de carbonate sodique. Poudre cristalline foncée.

Production de nouvelles matières substantives noires, par Société Levinstein, rep. par Danzer. — (Br. 306358. — 18 décembre 1900. — 20 mars 1900.)

Objet du brevet. — Chauffer les trois nitribenzolazo orthonitrophénols isomères avec du soufre et des sulfures alcalins.

Description. — *Exemple* : Le colorant azoïque obtenu avec 13,8 kil. de paranitraniline et 13,9 kil. d'o-nitrophénol est chauffé avec 140 kilogrammes de sulfure de sodium et 60 kilogrammes de soufre et un peu d'eau. On chauffe pendant 3 heures à 170°-180° C., en ajoutant de temps en temps un peu d'eau pour empêcher la dessiccation. Finalement le mélange est chauffé jusqu'à siccité et pulvérisé. Poudre noir teignant le coton non mordancé en noir très foncé.

Production de colorants teignant sur mordants de jaune à orangé, par Lange, chimiste à Amsterdam, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 306499. — 21 décembre 1900. — 25 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but la fabrication de colorant teignant de jaune à orange sur mordants d'alumine, consistant à transformer la 1 : 8 dioxynaphtaline en 1 : 8 dioxycétone en la chauffant avec des acides ou des anhydrides et du chlorure de zinc ou avec les bromure ou chlorures d'acides ou avec les tribromures ou trichlorures de formule R. C. Cl^3.

Description. — *Exemple* : Chauffer avec 80 kilogrammes de chlorure de zinc, dans un récipient convenable, 100 kilogrammes d'acide acétique, ou 39 kilogrammes, d'anhydride et 60 kilogrammes de 1 : 8 dioxynaphtaline. Cristaux en petites aiguilles jaunâtres, fusibles à 101° C.

Production de colorants substantifs bleus et de matières premières servant à leur préparation, par Société Badische anilin und soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 306569. — 24 décembre 1900 — 27 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter en solution alcoolique 1 molécule de 1 : 3 : 4 : 6 dinitrodichlorobenzène par deux molécules de sulfocyanure de potassium. On obtient ainsi le 1 : 3 dinitro, 4 : 6 : disulfocyanobenzène inconnu. Le produit réagit en présence d'alcool sur le p-amidophénol ou son orthosulfo ou son dérivé o-carboxylé, l'un des deux groupes sulfocyaniques est remplacé par le p-amidophénol ou l'un des dérivés cités. Il se forme ainsi un nouveau produit sulfocyanique dérivé de l'o-p-dinitro p-oxydiphénylamine. On obtient le même corps en combinant d'abord le 1 : 3 : 4 : 6 : dinitrodichlorobenzène avec une molécule de p-amidophénol, etc., et en remplaçant ensuite dans l'o-p-dinitro-m-chloro-p oxydiphénylamine ainsi formée, au lieu de son dérivé sulfoné ou carboxylé, l'atome de chlore par le groupe sulfocyanique, en remplaçant le sulfocyanate par des sulfhydrates, ou xanthogénates alcalins et en faisant réagir sur l'o-p-dinitro-m-chloro-p-oxydiphénylamine, les thiophénols ou les xanthogénates correspondants sont formés. On peut obtenir les thiophénols en attaquant la sulfocyanodinitrooxydiphénylamine par les sulfhydrates alcalins. Ces substances fondues avec du soufre et des sulfures alcalins donnent des colorants qui teignent le coton non mordancé en nuances noires ou vert gris, qui, par une oxydation alcaline ou par vaporisage en présence d'oxygène, passent au bleu indigo vif et sont très résistantes.

Description. — *Exemple :* Pour préparer le m-dinitrodisulfocyanobenzène, on dissout 47,4 kil. de di-ditrodichlorobenzène dans 100 kilogrammes d'acétone et on ajoute, en agitant à la température ordinaire, 39 kilogrammes de sulfocyanate de potassium finement pulvérisé. Au bout de peu de temps, il se produit un sulfocyano dérivé qui se précipite en cristaux. On peut opérer à une température de 40 à 50° C. en présence d'alcool. On transforme le produit ainsi obtenu en o-p dinitro-m-sulfocyan-p-oxydiphénylamine en délayant 282 kilogrammes de ce produit avec 110 kilogrammes de p-amidophénol (base), 150 kilogrammes d'acétate de sodium cristallisé et 2.500 kilogrammes d'alcool ordinaire. On chauffe à 60-65° pendant 8 heures. Le produit cristallise après refroidissement. Il fond à 227°-228° C. On chauffe enfin l'o-p-dinitro-m-sulfocyn-p-'oxydiphénylamine avec du soufre et un sulfure alcalin.

Pour cela on dissout 300 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé, 80 kilogrammes de soufre pulvérisé, 150 litres d'eau en chauffant, puis on laisse refroidir à 40° C. et on ajoute en agitant 100 kilogrammes d'o-p dinitro m-sulfocyan-p-oxydiphénylamine. On maintient à 90°-100° C., puis on chauffe à 160°180° C. jusqu'à dessiccation.

Préparation de matières colorantes du triphénylméthane, par Raison commerciale C. F. Bœhringer et Sœhne, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 306617. — 26 décembre 1900. — 28 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer les acides aminophényltartroniques avec des amines aromatiques primaires.

Description. — *Exemple* : Chauffer pendant 6 à 7 heures à 110°-140° C. un mélange de 40 parties d'aniline, 30 parties de nitrobenzine, 42 parties d'acide chlorhydrique à 10 °/₀ en volume, 30 parties, de chlorure de fer et 13 kilogrammes d'aminophényltartronate de potassium. En prenant 80 parties d'o-toluidine, 60 parties d'orthonitrotoluol, 20 parties de chlorure de fer, 34 parties d'acide chlorhydrique (10 °/₀ en vol.), 32 parties d'aminotolyltartronate de potassium, on obtient le triamido-tri-o tolyl-carbinol (fuchsine nouvelle). On peut prendre les dérivés alcoylés des amines aromatiques et de l'acide aminophényltartronique pour obtenir de nouveaux carbinols.

Procédé pour la fabrication des matières colorantes contenant du soufre, dérivées de la m-toluylènediamine, par Société Jean Rod. Geigy et Cie, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 306655. — 27 décembre 1900. — 29 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre ensemble de la métatoluylènediamine, de l'acide phtalique ou oxalique ou leurs sels alcalins avec des polysulfures, à la température de 220° à 300° C. On prend 2 molécules de base pour une d'acide.

Description. — *Exemple :* Fondre dans une marmite en fer munie d'un agitateur 120 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé, 40 kilogrammes de soufre. Après dissolution de ce dernier, ajouter 34 kilogrammes de métatoluylènediamine, puis 20 kilogrammes d'anhydride phtalique et l'on porte à 220°-230° C. Teint le coton non mordancé en bain de sel en brun orangé d'une grande intensité. L'oxydation subséquente par le chrome ou le cuivre donne des tons plus jaunâtres.

Cert. d'add. — (Br. 306655. — 16 janvier 1901. — 20 avril 1901.)

Objet du brevet. — Substitution de l'acide thioglycolique à l'acide phtalique. Teint en bain salin au brun orange rougeâtre qui passe, a peu près, au brun jaunâtre que l'on rend résistant par un passage en solution chromique ou cuivrique en devenant cachou.

Fabrication de matières colorantes substantives variant du brun au brun noir, par ALLERS, rep par THIRION. — (Br. 306672. — 28 décembre 1900. — 30 mars 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre d'abord parties, égales de sulfure alcalin et de matières tannifères, d'une part, et des produits cellulosiques tels que poudre de bois, d'autre part. Lorsque la masse est devenue homogène, on ajoute à la température de 250° C. du soufre, moitié poids de sulfure et l'on chauffe jusqu'à dessiccation. Teint le coton directement en brun en bain à 2 ou 3 %.

Production d'un colorant noir pour coton, par ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANININ FABRICATION, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 306876. — 5 janvier 1901. — 13 avril 1901.)

Objet du brevet. — Chauffer une solution aqueuse de soufre et de sulfure alcalin avec la dinitrochlorooxydiphénylamine de forme :

$$\begin{array}{c} \quad AzO^2 \\ \quad | \\ AzO^2 - \langle\quad\rangle - AzH - \langle\quad\rangle - OH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \diagdown Cl \end{array}$$

Description. — *Exemple :* On fait bouillir, 40 heures, 31 parties de dinitrochlorooxydiphénylamine avec 60 parties de soufre et 150 parties de sulfure de sodium cristallisé et 180 parties d'eau. On précipite par le chlorure de sodium ou par un courant d'air. Teint le coton directement en bain sulfureux et salé en vert noir intense, non modifié par le peroxyde d'hydrogène.

Production de matières olorantes contenant du soufre, par SOCIÉTÉ JEAN ROD GEIGY, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 306989. — 9 janvier 1901. — 17 avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant 1° à fondre des matières colorantes azoïques par du sulfure de sodium sans addition de soufre à une température très élevée, 300° C. et au-dessus. Ces colorants sont bruns. 2° à traiter le p-nitrophénol ou l'oxyazobenzol, avec réduction préalable par des solutions de soufre dans du sulfure de sodium en excès.

Description. — *Exemple :* 1° 40 kilogrammes de sulfure de sodium sec et 20 kilogrammes d'oxyazobenzol sont pulvérisés et mélangés intimement. Le mélange est alors chauffé dans une marmite en fer à une température élevée (au-dessus de 300° C.) jusqu'au ramollissement et on continue jusqu'à ce que l'augmentation du colorant n'ait plus lieu. Teint le coton brun rougeâtre ; 2° 100 kilogrammes de sulfure de sodium sont fondus, on ajoute 40 kilogrammes de soufre et on fait bouillir jusqu'à dissolution de ce dernier ; puis on ajoute 17 kilogrammes de p-nitrophénol qui pourra être préalablement transformée en sel sodique. La fonte est maintenue à 200-240° C. jusqu'à dessiccation. Teint le coton non mordancé en vert.

Production d'un colorant de la 1 : 5 dinitronaphtaline, par COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE. — (Br. 307087. — 12 janvier 1901. — 20 avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'une matière colorante qui, en teinture directe acide, teint en bleu et donne des nuances grises par traitement subséquent au chrome, consistant à faire agir l'acide sulfhydrique sur la 1 : 5 dinitronaphtaline en présence de l'acide chlorosulfurique.

Description. — *Exemple :* 50 parties de 1 : 5 dinitronaphtaline sont dissoutes en remuant dans 400 parties d'acide chlorosulfurique. On introduit l'hydrogène sulfuré : La solution d'abord bien claire devient plus foncée, et la température monte d'elle-même à 139°-140° C. On refroidit pour abaisser la température, et pour compléter la réaction on chauffe à 110°-120°C, tout en introduisant l'hydrogène sulfuré. On verse sur la glace, on filtre, et on purifie par dissolution dans le carbonate sodique. Poudre bleu-noir à l'état sec.

Production de colorants de la série de l'anthracène, par SOCIÉTÉ BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK rep. par BLÉTRY. — (Br. 307104. — 14 janvier 1901. — 20 avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir les dérivés halogénés des amidoanthroquinones ou de leurs sulfos sur les sulfos d'amines aromatiques, même en chauffant en solution aqueuse.

Description. — *Exemple :* 20 litres d'eau, 1 kilogramme d'acide amidoanthroquinone sulfonique $\alpha + \beta''$ (B. F. 294887) sont mélangés. On ajoute alors 12 kilogrammes de brome (quantité correspondante à 3 molécules) ; on agite pendant 12 heures, on précipite par le chlorure de sodium et l'on chauffe en autoclave à 180° C. 2,5 k. de ce dérivé bromé avec 5 kilogrammes de sulfanilate de soude hydraté et 10 litres d'eau, jusqu'à ce que la couleur n'augmente plus d'intensité. On précipite le colorant, après dissolution, par le sel marin.

Préparation de colorants de la série de la thiazine et de corps intermédiaires pour la préparation de ces colorants, par KEHRMANN, rep. par JOSSE. — (Br. 307108. — 14 janvier 1901. — 20 avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à oxyder la thiodiphénylamine pour la transformer en dérivés

du phénazthionium, puis à oxyder ces corps très instables en présence des amines de la série aromatique, pour obtenir des colorants de la série de la thiazine.

Description. — *Exemple :* Dissoudre 19,9 p. de thiodiphénylamine dans suffisante quantité d'alcool pour que la masse reste dissoute à basse température, ajouter quelques gouttes d'acide bromhydrique ; faire couler la solution dans une solution alcoolique étendue de 16 parties de brome, en agitant et maintenant la température entre 15 et 29° C. Le liquide devient rouge orangé, verdâtre, et le produit de la réaction se sépare presque complètement. C'est le bromure de phénazthionium, poudre cristalline foncée vert-brunâtre à reflets métalliques.

En remplaçant le brome par le chlorure ferrique, on obtient le chlorure double de phénazthionium et de fer, 100 parties de ce dernier sont chauffées avec 200 parties d'aniline à l'ébullition, en y faisant passer un courant d'air jusqu'à ce que la coloration n'augmente plus, on traite par l'acide chlorhydrique bouillant, filtré et séché. Dissous dans l'alcool chaud, il cristallise par refroidissement en aiguilles jaunes ; teint en bleu-vert le coton mordancé au tannin.

Procédé de production d'indigo, par Prof. Hugo ERDMANN, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 307205. — 18 janvier 1901. — 23 avril 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à employer, comme générateur d'indigo, le composé acétonitrile de l'acide anthranilique de formule :

$$C_6H_4 \begin{cases} — AzH = CH^2CAz \\ — COOH \end{cases}$$

obtenu par l'action de l'aldéhyde formique sur l'acide cyanhydrique et l'acide anthranilique (B. F. 300287). Pour obtenir le meilleur rendement, on convertit la matière première en un produit de substitution convenable, provenant du remplacement de deux atomes d'hydrogène qu'elle contient par un groupe alcoylé et un radical acide :

$$C_6H_4 \begin{cases} - Az \begin{cases} AC \\ CH^2Az \end{cases} \\ — COOR \end{cases}$$

dans lequel Ac représente un radical acide et R un radical alcoolique.

Description. — *Exemple :* Dissoudre 60 parties du composé acétonitrile de l'acide anthranilique à 180° C. dans 70 parties d'eau chaude additionnée de 25 parties de bicarbonate de sodium ; faire couler doucement à la température de 40° à 50° C. dans un mélange de 28 parties d'alcool méthylique et d'iodure de méthyle, en agitant et maintenant la solution alcaline. Après refroidissement, le produit se sépare sous forme d'une masse cristallisable. On filtre, presse et sèche. Le composé fond à 106° C. On prépare le dérivé acétylé de cet éther méthylique en mélangeant 5 parties de cet éther avec 10 parties d'anhydride acétique et 2 parties d'acétate de soude et l'on chauffe le mélange cinq heures au bain d'huile à 160° C. On chasse l'excès d'anhydride par distillation dans le vide. On lave avec le carbonate de sodium, on presse et sèche. Le nouveau corps obtenu fond à 85° C. On transforme ce produit en indigo, en faisant fondre 1 partie dans 10 parties de naphtaline, au bain d'huile à 150° C., puis on ajoute 2 parties d'hydrate de potassium, et l'on chauffe deux heures à 170° C. graduellement. On décante la naphtaline après refroidissement à 100° C. Le résidu contient l'indigo. On le purifie par distillation à la vapeur d'eau et de la solution jaune clair obtenue le colorant est séparé par l'action d'un courant d'air. On rend acide par l'acide chlorhydrique. Le colorant se précipite sous forme d'une poudre cristalline.

Production de nuances orangées résistant au lavage et à la lumière, par SOCIÉTÉ BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, rep. par BLÉTRY. — (Br. 307424. — 24 janvier 1901. — 30 avril 1901.)

Objet du brevet. — Production de colorants orangés de la série de la primuline, en faisant réagir l'acide phénylpyrazolone carbonique sur le diazo de la primuline. Il se forme un colorant tartrazinique orangé. L'acide phénylpyrazolone carboxylique désigné, sous le nom de tartrazinogène, s'obtient d'après Wislicenus, au moyen de la phénylhydrazine et de l'éther oxalylacétique (*Ann. der Chemi*, T. 246, p. 321.)

Description. — *Exemple :* Chauffer au bain-marie pendant une heure un mélange de 21 parties de chlorhydrate de tolylhydrazine, et environ 800 grammes de xylène pour achever la condensation, ajouter ensuite 150 parties d'eau, puis entraîner le xylène par un courant de vapeur d'eau. On additionne enfin le tout d'environ 11 parties de carbonate de sodium calciné, et l'on maintient à l'ébullition une demi-heure, en continuant à faire passer la vapeur. On saponifie le produit en chauffant au bain-marie avec 11,5 p. de soude caustique à 49° B., puis on précipite l'acide tolylpyrazolone carboxylique, en acidulant par l'acide chlorhydrique ; on purifie par cristallisation Pour teinture sur fibre avec diazo de primuline, on opère comme d'habitude.

Production de tétra et polyoxynaphtalènes et leur application en teinture, par SOCIÉTÉ BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, rep. par BLÉTRY. — (Br. 307554. — 28 janvier 1901. — 8 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de séparer la naphtazine des substances qui l'accompagnent, dans les naphtazarines impures (noir d'alizarine). et consistant à réduire le mélange en leucodérivé, que l'on nommera par déduction polyoxynaphtalène, puis à séparer par différence de solubilité.

Pour réduire le noir d'alizarine en leucodérivé, on emploie le fer métallique en suspension aqueuse.

Description. — *Exemple :* Dissoudre 10 kilogrammes de dinitronaphtalène 1 : 5, dans 200 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° B., introduire 5 kilogrammes de soufre et 50 kilogrammes d'anhydride sulfurique à 40 %, en ne laissant pas la température dépasser 40° C. Au bout de deux heures, verser dans 1000 litres d'eau, porter à l'ébullition, additionner le mélange de 20 kilogrammes de fer en poudre. Faire bouillir une heure, filtrer la solution jaune et laisser refroidir. Le tétraoxynaphtalène se sépare sous forme de petites aiguilles brun-jaune, que l'on sépare par filtration. Le résidu contient sous forme de polyoxynaphtalènes, les produits qui accompagnent la naphtazarine ; 2°) Faire bouillir 1 heure un bain additionné d'un peu d'acide acétique, 10 kilogrammes de laine, 150 à 200 grammes de tétraoxynaphtalène, 150 grammes de bichromate de potassium, et faire bouillir 3/4 d'heure.

Production de matières colorantes directes pour coton, par Société Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 307719. — 1[er] février 1901. — 8 mai 1901.)

Objet du brevet. — Colorants diazoïques contenant comme premier composant l'éther alcoylé du 3 : 6 diamido-p-crésol :

CH^3 ; AzH^2 ; AzH^2 ; OCH^3

et comme terme intermédiaire l'α, naphtylamine β_3 ou β_4-sulfo de Clèves. Ces colorants se fixent directement sur coton, mais les nuances varient suivant la nature de l'acide sulfonique employé comme troisième composant. Ils se laissent diazoter sur fibre et développer au β-naphtol ou à la m-toluylènediamine, en donnant des nuances bleu-indigo à noir-bleuâtre.

Description. — Exemple : Dissoudre 19,5 kil. de l'éther méthylique du 3 : 6 monoacétidiamine-p-crésol :

CH^3 ; AzH^2 ; $AzHCOCH^3$; OCH^3

dans l'eau contenant 30 kilogrammes d'acide chlorhydrique concentré; on diazote en refroidissant.

On fait couler le diazo dans une solution bien refroidie de 24 kilogrammes d'acide α_1-naphtylamine-β_3-sulfonique ; on ajoute 48 kilogrammes d'acide chlorhydrique concentré, et l'on obtient ainsi un précipité sombre. On refroidit de nouveau par addition de glace. On diazote le composé amidoazoïque, et l'on fait couler la solution diazoïque dans une solution aqueuse de 27 kilogrammes d'acide β_1-amido-α_4-naphtol-β_3-sulfo et 27 kilogrammes de carbonate sodique. On agite 12 heures jusqu'à la fin de la réaction, puis on chauffe à 50° environ et l'on précipite le colorant par addition de chlorure de sodium. L'on filtre et l'on presse pour saponifier le groupement acétamine. On chauffe pendant quelque temps le produit obtenu avec une solution diluée de soude caustique. Teint le coton directement dans bain de chlorure de sodium ou de savon en nuances bleu-noirâtre, lesquelles par diazotation subséquente sur la fibre, et développement avec β-naphtol ou m-toluylènediamine en nuances bleu-noirâtre à noir très stables.

Production de colorants nouveaux dérivant de l'acide amidonitrosalicylique, par Manufacture Lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 307740. — 1[er] février 1901. — 8 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner l'acide amidonitrosalicylique avec des acides périamidonaphtolsulfoniques, pour obtenir des colorants bleus, solides à la lumière et au lavage, lorsqu'on les applique sur laine en présence de sels de cuivre. Le groupe hydroxyle est en position ortho, par rapport au groupe amide, c'est ce qui fait virer la nuance; tandis que la position du groupe nitro a une influence très sensible sur la nuance elle-même, car sans elle on n'obtiendrait pas des bleus, mais des violets. Le carboxyle en ortho, par rapport au groupe hydroxyle, rend ces colorants aptes à former des laques, ce qui explique la solidité au lavage des teintes obtenues.

Description. — Exemple : 19,8 k. d'acide amidonitrosalicylique sont dissous dans 11,5 kil. de soude caustique à 40° B. Cette solution jaune-rougeâtre, est saturée avec 48,8 kil. d'acide chlorhydrique à 20° B., et additionnée de 7 kilogrammes de nitrite. Le diazo, difficilement soluble, se sépare sous forme de petits cristaux jaunâtres. On l'ajoute à la solution de 32 kilogrammes d'acide 1 : 8 : amidonaphtol-2 : 4 : disulfonique alcalinisée avec du carbonate sodique ; le colorant commence immédiatement à se former. On le précipite par le chlorure de sodium. Teint la laine en bain acide en violet rougeâtre qui, avec les sels de cuivre en bain de teinture, donne du bleu indigo.

Production de colorants anthracéniques acides, variant du bleu au vert, par Société Badische Anilin und Soda Fabrik rep. par Blétry. — (Br. 307912. — 6 février 1901. — 13 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet la transformation de la méthylanthraquinone en colorants teignant la laine non mordancée en nuances très vives, bleu à vert-bleu. Il consiste à nitrer l'anthraquinone méthylée (Fusion 177°-179° C.) (Wachendorff, Linck, *Ber :* t. 10, p. 1485), Bernstein, *id.*, p. 1820), à transformer en dérivés amidés ou en alphylamido-m éthylanthraquinone, par chauffage avec des amines aromatiques, à traiter ces dérivés amidés par les halogènes, et à condenser ces composés halogènes avec des amines aromatiques, à sulfoner les bases de colorants ainsi obtenus.

Description. — Exemple : 10 kilogrammes de méthylanthraquinone sont nitrés (Rœmer et Linck, *Ber :* t. 16, p. 695), puis on réduit avec 5 parties de sulfure de sodium cristallisé et 120 à 150 fois la quantité d'eau, puis on brome, soit avec vapeur de brome ou du brome, soit à froid en suspension aqueuse avec trois fois la quantité de brome, soit dans 10 fois la quantité d'acide acétique glacial et 3 parties de brome. On chauffe 10 parties de ce dérivé bromé avec 200 parties de p-toluidine pendant une heure et demie à deux heures ; et après refroidissement, on ajoute 3 parties d'alcool pour dissoudre la toluidine. On filtre ; le produit toluidique reste sur le filtre. Traité à une température modérée avec 20 fois son poids d'acide sulfurique monohydraté, il se transforme en dérivé sulfoné.

Production de colorants disazoïques au moyen d'acides m-diamidophénolsulfoniques, susceptibles d'être chromés sur fibre, par Société Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 30800. — 9 février 1901. — 15 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à diazoter l'acide m-diamidophénolsulfonique 1 : 3 : 2 : 5, et à copuler le tétrazo avec deux chromogènes différents. Les diazoïques primaires obtenus sont caractérisés parce que les deux composants sont attachés à l'acide tétrazophénolsulfonique en o, par rapport à l'oxhydryle.

Description. — *Exemple :* Introduire une molécule du tétrazo de l'acide m-diamidophénolsulfonique dans une solution faite avec 350 kilogrammes naphtol : 3 : 6 : disulfonate de sodium, sel R, dans 300 litres d'eau, additionnée de 300 kilogrammes d'acétate de sodium cristallisé. Agiter deux heures à la température de 40° C. Le composé intermédiaire se dépose sous forme de pâte. Pour la deuxième copulation, rendre alcalin avec du carbonate sodique, ajouter une solution de 144 kilogrammes de β-naphtol, 700 kilogrammes d'eau, et 120 kilogrammes de lessive de soude à 40° B., portée à 40°-50° C., précipiter le colorant par le chlorure de sodium à l'ébullition. Teint la laine en violet et, après chromage, en noir bleu.

Nouvelles matières colorantes basiques, par Société anonyme des produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 308033. — 11 février 1901. — 17 mai 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser en présence d'acide, la p-diamidobenzophénone et ses dérivés alcoylés, les thiocétones, et les auramines correspondantes avec l'α-méthylindol ou l'α-phénylindol (E. Fischer, *Ann. der Chemie*, 236, p. 126). On peut aussi employer les dérivés halogénés dans le noyau benzinique de ces derniers corps. Dans ce procédé, l'oxygène ou le soufre des cétones ou thiocétones ou le groupe amide des auramines, sont remplacés par les radicaux des dérivés de l'indol. On peut ainsi condenser, au lieu des cétones, les hydrolos correspondants avec les dérivés de l'indol ci-dessus mentionnés.

Description. — *Exemple :* Dissoudre 2,1 kil. de p-diamidobenzophénone, et 1,3 kil. d'α-méthylindol dans 20 parties d'alcool, et on y ajoute 5 kilogrammes d'acide chlorhydrique concentré. Chauffer au bain-marie pendant environ trois heures, la couleur du liquide vire peu à peu au violet-rougeâtre. Après réaction, distiller l'alcool à moitié et verser le mélange dans l'eau glacée contenant du sel marin. On filtre et lave avec une solution de sel marin. On fait sécher à 40°-50° C. Poudre brun-rougeâtre, facilement soluble dans l'eau avec couleur rouge, teignant le coton et la soie en nuances rouges brillantes.

2°) Dissoudre 15 kilogrammes d'auramine.

$$y - CH^3 \backslash \; / H \; > Az - C_6H_3(CH^3) - C(AzH^2) = C_6H_3(CH^3) = Az(Cl)(CH^3)(H)$$

65 kilogrammes de l'α-méthylindol et 65 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 30 %. Chauffer et terminer comme ci-dessus.

Production de noir d'aniline sur la laine et autres filaments ou fibres d'origine animale, par Bethmann, rep. par Delage. — (Br. 308544. — 27 février 1901. — 4 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à neutraliser et saturer la laine avec de l'acide, puis à l'imprégner avec la solution de sel d'aniline. Cette solution contient un peu plus que la quantité habituelle de chlorate ou autre agent d'oxydation similaire.

Production de colorants bleus teignant le coton sans mordants, par Société Badische anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 308557. — 27 février 1901. — 4 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à oxyder un mélange équimoléculaire de phénol et d'acide dialcoyle p-phénylènediamine thiosulfonique, soit au moyen de bichromate en solution d'acide acétique pour obtenir les acides thiosulfoniques des amidophénols dialcoylés ; puis à chauffer ces produits avec du soufre et des sulfures alcalins.

Description. — *Exemple :* 120 kilogrammes de sulfure de sodium, 50 kilogrammes de soufre, 50 litres d'eau, 50 kilogrammes d'acide diméthylamidoindophénol thiosulfurique (préparé au moyen d'acide diméthyl p-phénylènediamine thiosulfonique et de phénol) : porter graduellement à 125°, continuer à chauffer jusqu'à ce qu'une pâte s'oxyde en bleu intense sur papier à filtrer ; étendre d'eau et filtrer. Employer la fonte directement, ou précipiter la matière colorante par oxydation et par le sel marin. On dissout dans la quantité théorique de carbonate de sodium et on introduit la liqueur dans une solution de polysulfure chaude pour la teinture.

Production de colorants diazoïques au moyen d'acide m-diamidophénol sulfonique, susceptibles d'être chromés, par Société Badische anilin und soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 308558. — 27 février 1901. — 4 juin 1901.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants diazoïques au moyen de l'acide m-diamidophénolsulfonique, obtenu par réduction de l'acide nitroamidophénolsulfonique.

Description. — *Exemple :* Dissoudre 468 kilogrammes d'acide o-nitroamidophénol-p-sulfonique dans 2 000 litres d'eau chaude, ajouter peu à peu 750 kilogrammes de poudre de zinc, puis on additionne par petites portions de 750 kilogrammes de poudre de zinc et l'on ajoute graduellement 2 000 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 32 %. On laisse refroidir et on précipite en neutralisant exactement par le carbonate de soude. On filtre. On diazote 204 kilogrammes d'o-diamidophénol-p-sulfo dissous dans 460 litres d'acide chlorhydrique à 32 % et 5 000 litres d'eau, on ajoute une solution de 138 kilogrammes de nitrite de sodium dans 400 litres d'eau. Le tétrazo se sépare ; on le copule avec 290 kilogrammes de β-naphtol, 240 kilogrammes de soude caustique à 40° Bé et 2 500 litres d'eau.

Production d'un colorant noir, par Emile Kœchlin, chimiste, à Mulhouse, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 308564. — 27 février 1901. — 4 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner la benzidine avec l'o-chlorobinitrobenzène en solution alcoolique en présence de soude caustique, puis à chauffer avec du sulfure de sodium et du soufre.

Production de colorants de la série de l'anthracène, solubles dans l'eau, par Société Badische anilin und sodafabrik, rep. par Blétry. — (Br. 308661. — 2 mars 1901. — 6 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser sous pression ou non des dérivés nitrés de l'anthraquinone avec des acides sulfoniques d'amines aromatiques.

Description. — Exemple : Mélanger 1 kilogramme de dinitroanthraquinone 1 : 4 : avec 1 kilogramme de sulfanilate de sodium hydraté et additionner de 5 litres d'eau. Chauffer en autoclave émaillé pendant 4 heures environ à 200° C. ce qui correspond à une pression de 25 atmosphères environ. On filtre après refroidissement et on précipite par le sel marin.

Production d'indophénolthiosulfos au moyen d'acides phénolsulfurés et leur transformation en nouveaux dérivés sulfurés d'indophénols, par Société pour l'industrie chimique, à Bâle. — (Br. 308669. — 2 mars 1901. — 6 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer les indophénols sulfurés tels que les noirs éclipse, katigène, etc. et les produits des brevets français 288776, 297483, 298075 et cert. d'add. en indophénolthiosulfos par action de l'acide sulfureux ou du bisulfite ; puis, à transformer en sulfhydrates ou sulfures et bisulfures correspondants par agents de réduction.

Description. — Exemple : 10 kilogrammes d'un indophénol sulfuré (Br. f. 284387) sont bouillis à l'état dissous ou de division extrême avec 10 à 30 litres d'une solution de bisulfite à 30,3 % et 20 litres d'eau environ jusqu'à solubilisation ; on isole ou non par le sel marin et filtration ou par évaporation. Les solutions de ces divers composés varient des divers bleus au noir ; ils sont précipités par le chlorure de baryum, l'alun ou un sel de zinc pour faire des laques colorées. Ils ne teignent pas le coton non mordancé en solution dans le carbonate de soude ou de soude caustique, mais seulement quand on ajoute des réducteurs, tels que glucose, dextrine, en bain alcalin.

Fabrication d'une matière colorante soufrée dérivant de la 2 : 4 : dinitro-p-oxydiphénylamine, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — (Br. 308735. — 5 mars 1900. — 8 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à obtenir une matière colorante brune en chauffant la 2 : 4 : dinitro-p-oxydiphénylamine ou la nitroamido-p-oxydiphénylamine dérivée de cette dernière avec des sulfites neutres et à fondre avec des polysulfures alcalins à 150°-190° C.

Description. — Exemple : 100 parties de dinitro-p-oxydiphénylamine sont dissoutes dans 500 parties de sulfite de soude cristallisé dans 500 parties d'eau et l'on chauffe à environ 160° C. en vase clos pendant quelques heures. La solution est évaporée à sec et on introduit peu à peu le résidu à la température de 100° à 110° C. dans une solution de sulfure de sodium et 200 parties de soufre dans 100 parties d'eau. On chauffe peu à peu à 150°-160° C. ; on maintient pendant quelque temps et on chauffe à environ 185° C. On pulvérise.

Fabrication d'un colorant noir, par Emile Kœchlin, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 308827. — 8 mars 1901. — 11 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser l'amidonaphtol 1 : 7, ayant l'amido et l'hydroxyle dans des noyaux différents, avec le chlorobinitrobenzène en solution alcoolique et fondre avec du soufre et du sulfure de sodium.

Description. — Exemple : On ajoute 1 partie du produit de condensation ci-dessus désigné à 3 parties de sulfure de sodium, 1 partie de soufre et on chauffe à 170-175° C. au bain d'huile en ajoutant un peu d'eau pendant 1 heure et demie à 2 heures. On peut opérer de même avec l'acide de Clèves.

Nouveaux colorants rouges de la série du triphénylméthane, par Ville, rep. par Thirion. — — (Br. 308968. — 14 mars 1901. — 15 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer le chloral avec les dialcoyl-m-amidophénols en solution acétique en présence d'un oxydant (arséniate de soude) et acétate de sodium. Les matières colorantes rouges qui en résultent sont désignées sous le nom d'*Urbines*.

Description. — Exemple : *Urbine E.* — Chauffer à 100° en agitant et pendant 4 heures : diéthylamidophénol, 1 partie ; arséniate sodique cristallisé, 1,5 p. ; acétate de sodium cristallisé, 1,5 p. ; acide acétique glacial, 3 parties ; chloral, 0,05. Après refroidissement, on neutralise par la soude caustique, on recueille le colorant qui se précipite et qu'on lave avec du chlorure de sodium.

Production de colorants bleus de la série du diphénylnaphtylméthane, par Société actiengesellschaft für anilinfabrikation. — (Br. 309104. — 18 mars 1901. — 20 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à sulfurer le colorant basique qu'on obtient par condensation de l'α-dinaphtylamine avec la tétraméthyldiamidobenzophénone.

Production de matières colorantes soufrées noires teignant directement le coton, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armenfaud jeune. — (Br. 309322. — 23 mars 1901. — 25 juin 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire des colorants sulfurés teignant le coton non mordancé de noir à noir vert et qui virent au noir foncé par les sels de cuivre, consistant à fondre avec du soufre et un sulfure alcalin l'acide chloronitrophénolsulfonique ou le dichloronitrophénolsulfo obtenus en traitant par l'acide nitrique les acides mono ou dichlorophénolsulfoniques résultant de la chloruration de l'acide p-phénolsulfonique.

Description. — Exemple : On prend 30 kilogrammes de sulfure de sodium, 10 kilogrammes de soufre, on fond ensemble et on introduit peu à peu 10 kilogrammes de chloronitrophénolsulfonate de sodium pulvérisé et on sèche à l'air et fond le tout à 160°-190° C.

Colorant bleu de la série de l'anthracène, par Société Badische anilin und sodafabrrik, rep. par Blétry. — (Br. 309503. — 29 mars 1901. — 2 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre à 200°-300° C. la β-amidoanthraquinone, son sulfo ou leurs produits hydrogénés avec des alcalis caustiques.

Description. — Chauffer une demi-heure à 250° C. 10 kilogrammes de β-amidoanthraquinone avec 50 kilogrammes de potasse caustique.

Colorants rouges tirant sur mordants, par Société Badische anilin und sodafabrik, rep. par Blétry. — (Br. 309573. — 1er avril 1901. — 3 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la fabrication de colorants rouges solides au foulon, obtenus par copulation du tétrazodiphényle avec l'acide salicylique d'abord et l'acide 1 : 3 : naphtolsulfonique ou ses sulfos en β ou avec leurs composés amidés.

Description. — *Exemple :* 18,4 kil. de benzidine sont tétrazotés ; on verse la solution de tétrazo dans solution de 1 : 3 : 8 : acide salicylique, 500 litres d'eau, 80 kilogs de carbonate de sodium calciné. Au bout de quelques heures on ajoute la solution de 34,8 kil. d'acide 1 : 3 : 6 naphtoldisulfo, 10 kilogrammes de carbonate sodique, 500 litres d'eau ; on agite 12 heures on fait bouillir et précipite par le chlorure de sodium.

Nouvelles matières colorantes disazoïques, trisazoïques et polyazoïques au moyen de l'acide amidonaphtolsulfonique (2,5,7,), par Société pour l'industrie chimique, à Bâle. — (Br. 309688. — 4 avril 1901. — 6 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner 1 molécule de l'acide amidonaphtolsulfonique 2 : 5 : 7 : avec 2 molécules identiques ou différentes de mono ou disazos ou de produits intermédiaires résultant de la copulation d'une molécule d'un tétrazo avec une molécule d'amine de phénol, d'amidophénol de la série benzénique ou de leurs sulfos ou acides carboxyliques. On combine en solution chlorhydrique ou acétique une molécule d'acide amidonaphtolsulfonique 2 : 5 : 7 avec 1 molécule de diazo. Après formation du monoazoïque on rend la solution alcaline par le carbonate sodique. On y fait réagir une seconde molécule d'un diazo quelconque. La formation terminée, on le sépare. Si l'on emploie en premier ou en second lieu un tétrazo ou encore si l'on emploie exclusivement des tétrazos, les produits intermédiaires ont encore deux diazos capables de réagir et pouvant être combinés ultérieurement avec des amidophénols benzéniques naphtoléniques et leurs dérivés sulfoniques ou carboxyliques.

Colorants de la série de l'anthracène allant du bleu au bleu vert, par Société Badische anilin und sodafabrik, rep. par Blétry. — (Br. 309761. — 6 avril 1901. — 8 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser les amidoanthraquinones halogénées ainsi que leurs dérivés avec des amines aromatiques pour obtenir des colorants dont les sulfures sont très précieux. On chauffe pendant quelque temps l'un des dérivés de l'anthraquinone avec une amine en présence d'acétate de sodium ou de carbonate. Ainsi, en employant la toluidine et en traitant la masse fondue par l'acide chlorhydrique étendu, on obtient en général des colorants verts terreux qu'il faut purifier. Pour cela, il suffit d'additionner d'alcool la masse fondue pour dissoudre les impuretés et l'on filtre.

Description. — *Exemple :* Faire bouillir dans une marmite à réfrigérant à reflux, pendant 3 heures, 10 kilogrammes de monoamidométhylanthraquinone bromée, 100 kilogrammes de p-toluidine et 10 kilogrammes d'acétate de sodium déshydraté. La cuite se colore en bleu violet éclatant. On précipite par l'acide chlorhydrique et l'on filtre et sèche. Son sulfo teint la laine non mordancée en nuances bleues très vives.

Préparation de l'α-thioisatine et d'indigo, par Société Jean-Rod. Geigy, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 309768. — 6 avril 1901. — 8 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer l'α-thiosatine en décomposant l'α-anilide de l'isatine en solution acide par l'hydrogène sulfuré, puis à transformer ce corps en soufre et indigo par l'action d'agents d'alcalinisation forte ou faible tels que les alcalis caustiques, les carbonates, bicarbonates, sulfures, sulfhydrates alcalins, l'ammoniaque et le sulfure d'ammonium et par les alcalis terreux.

Description. — 600 litres d'eau sont additionnés simultanément en agitant bien une solution de sulfure de sodium obtenue en saturant par l'hydrogène sulfuré, 30 kilogrammes de lessive caustique à 26° Bé et dilués dans 120 litres d'eau. Ainsi qu'une solution refroidie de 22 kilogrammes d'α-anilide de l'isatine dans 100 kilogrammes d'acide sulfurique concentré. Dès que la solution sulfurée ne produit plus de précipité dans la solution filtrée d'un essai prélevé, même en laissant reposer, on filtre. La pâte, légèrement acide, est délayée dans un récipient contenant 5 kilogrammes d'hydrosulfure de sodium préparé comme ci-dessus et 100 litres d'eau. Après 1 heure ou 2, on ajoute 20 litres d'une solution de soude caustique à 10 % et l'indigo se forme. On le débarrasse du soufre par une solution bouillante de sulfure de sodium ou par le sulfure de carbone après dessiccation.

Matière colorante de la série de l'anthracène, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armemgaud jeune. — (Br. 309772. — 6 avril 1901. — 9 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de matières colorantes teignant en bain acide la laine non mordancée en nuances bleues très solides au moyen des sulfos des tétraamidoanthraquinones. Pour préparer ces sulfos, on part des nitroacyldéamidoanthraquinones obtenus en traitant ces dérivés acylés des diamidoanthraquinones par l'acide nitrique ; puis, on réduit les dérivés nitrés en tétraamidoanthraquinones acylés et on les sulfone par l'acide sulfurique fumant qui élimine en même temps les groupes acylés. Comme dérivés acylés, on emploie de préférence les acides oxamiques obtenus en fondant les diamidoanthraquinones avec l'acide oxalique.

Description. — *Exemple :* 23 kilogrammes de diamidoanthraquinone sont chauffés au réfrigérant ascendant avec 100 kilogrammes d'acide oxalique cristallisé jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de matière inal-

térée. On chauffe ensuite la cuite avec de l'eau pour enlever l'acide oxalique, on dissout le résidu dans 430 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Bé et on introduit peu à peu dans la solution refroidie à 5° C. la quantité théorique d'un mélange d'acides nitrique et sulfurique. Après quelques heures on verse sur de la glace et le dérivé dinitré se précipite.

On chauffe avec des sulfures alcalins. Les dérivés dinitrés donnent une solution bleue qui, par refroidissement, laisse déposer la tétraamidoanthraquinone oxamique cristallisée en paillettes mordorées. Les tétraamidodérivés sont introduits 1 partie dans 10 parties d'acide sulfurique à 20 % d'anhydride. On chauffe lentement vers 80° C. La liqueur vire au rouge avec dégagement gazeux. On monte à 120°-130° C. et l'on maintient jusqu'à solubilité complète dans l'acétate de sodium. On laisse refroidir. On verse dans l'eau et l'on chauffe le précipité bleu avec de l'eau. Il se fait un produit cristallin que l'on recueille sur un filtre.

Nouveaux composants azoïques et colorants azoïques, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 309794. — 9 avril 1901. — 9 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner l'acide amidonaphtol 2 : 5 : 7 : avec la phénylsulfocarbimide, ce qui n'a pas lieu avec les autres amidonaphtolsulfos. Les thiourées asymétriques qui en résultent servent à produire des azos qui donnent des colorants à nuances claires, qui présentent une grande affinité pour le coton et qui sont très résistants aux acides.

Description. — 23 kilogrammes d'amidonaphtolsulfo 2 : 5 : 7 : 5,5 kil. de carbonate sodique, 120 kilogrammes d'eau, 15 kilogrammes de phénylthiocarbimide sont chauffés quelques heures en remuant. La solution froide est filtrée et l'on précipite le nouveau corps par l'acide chlorhydrique, 37,4 kil. de ce produit, 25 kilogrammes de carbonate de sodium sont dissous dans l'eau. On ajoute lentement le diazo de 10,7 kil. de p-toluidine, de 30 kilogrammes d'acide chlorhydrique et 6,9 kil. de nitrite. Quand la réaction est terminée, on chauffe à l'ébullition, puis on précipite par le chlorure de sodium.

Production de colorants bleus contenant du soufre, dérivés de la p-monoalcoylamido p-oxydiphénylamine, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 309898. — 12 avril 1901. — 11 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre à 100-140° C. avec du soufre et des sulfures alcalins les dérivés monoalcoylés de la p-amido-p-oxydiphénylamine.

Description. — 10 kilogrammes de monoéthyl-p-amidooxydiphénylamine sont introduits peu à peu dans un mélange chauffé à 90°-100° C. de 20 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé, de 5 kilogrammes de soufre. Chauffer avec précaution à 115-120° C. pendant 6 à 10 heures. Dessécher dans le vide. On purifie en dissolvant dans l'eau et en précipitant par le chlorure de calcium.

Nouvelle matière colorante azoïque dérivée de l'acide picramique, par Société Lucien Picard et Cie, rep. par Thirion. — (Br. 310145. — 20 avril 1901. — 26 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à obtenir par traitement des azos de l'acide picramique par le sulfate de cuivre des colorants très solides à l'air et au lavage.

Description. — On copule, par exemple, le diazo de l'acide picramique avec 1 molécule d'acide amidonaphtoldisulfonique H en solution alcaline. On ajoute ensuite une solution de 1 molécule d'oxyde cuivre ammoniacal, il se forme un précipité qui teint la laine sur bain acide en indigo.

C. — BREVETS ANGLAIS

Analysés par M. Wahl

Préparation d'un colorant bleu pour mordants, dérivé de l'anthraquinone, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (Br. anglais 24954. — 15 décembre 1899. — 24 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Traitement des acides sulfoniques du brevet allemand 6526 par des alcalis aqueux ou des bases alcalino-terreuses.

Description. — *Exemple :* Dans un autoclave muni d'un agitateur, on chauffe pendant 20 heures à 180°, 100 grammes du produit obtenu d'après le brevet 6526 (1), 30 litres d'eau à laquelle on a ajouté 50 grammes de chaux et 100 grammes de soude. On prélève un échantillon de temps en temps et on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique, il doit se former une matière colorante insoluble.

On peut aussi ajouter, dès le commencement de l'opération, 20 grammes de salpêtre.

Dans cette réaction, les groupes sulfoniques sont éliminés et en même temps les groupes AzH^2 sont remplacés par OH.

Préparation de nouvelles matières colorantes et de matières premières, par la Badische anilin und sodafabrik. — (Br. anglais 25288. — 20 décembre 1899. — 24 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Préparation d'éthers phénoliques nitrés par la condensation de l'hydroxydinitrodiphénylamine ou ses acides sulfoniques avec le dinitrochlorobenzène ou bien par la condensation de 1 molécule de p-amidophénol avec 2 molécules de dinitrochlorobenzène. Ces nouvelles matières premières sont ensuite fondues avec le soufre et les sulfures alcalins.

Description. — On sait qu'en condensant des proportions équimoléculaires de p-amidophénol et de dinitrochlorobenzène, on obtient l'oxydinitrodiphénylamine (2). Ces dérivés peuvent être condensés à

(1) Voir *Friedlander*, I, p. 310. Ce brevet date du 16 juillet 1878 et a été abandonné en 1879.
(2) Nietzki et Simon. — *Berichte*, 1895, p. 2973.

nouveau avec 1 molécule de dinitrochlorobenzène pour former des éthers phénoliques, dont la constitution est exprimée par :

AzH — C_6H_3 — AzO^2 ; AzO^2 ; O — C_6H_3 (AzO^2) — AzO^2

ou

AzH — C_6H_3 — AzO^2 ; AzO^2 ; SO^3H ; O — C_6H_3 (AzO^2) — AzO^2

Il n'est pas nécessaire d'opérer la réaction en deux phases, mais l'on peut directement obtenir ces éthers phénoliques. Tous ces produits, fondus avec du soufre et des sulfures alcalins, donnent des matières colorantes teignant le coton en noir verdâtre très solides.

Exemple I. — On dissout 55 parties de paraoxydinitrodiphénylamine dans 280 parties d'eau renfermant 8 parties de carbonate de soude et on ajoute 40 parties de dinitrochlorobenzène. Le tout est mis à bouillir au réfrigérant ascendant ; après quelque temps, il se sépare des cristaux jaunes, on continue à chauffer pendant 3-4 heures, refroidit et filtre. On obtient aussi des cristaux jaune citron qui peuvent être purifiés par recristallisation dans l'acide acétique glacial.

On peut aussi préparer l'acide paradinitrophénoxyorthoparadinitrodiphénylaminemétasulfonique en faisant bouillir l'acide p-amidophénolorthosulfonique avec 2 molécules de dinitrochlorobenzène.

Exemple de préparation de matières colorantes. — On mélange 40 parties du sel de sodium de l'acide paradinitrophénoxyorthoparadinitrodiphénylaminemétasulfonique avec 80 parties de soufre et 200 parties de sulfure de sodium et on fond dans une marmite en fer à 140°. Quand il ne se dégage plus de gaz, on laisse refroidir et pulvérise ; on peut employer le produit directement à la teinture. Il teint le coton en noir verdâtre, qui devient bleu noir par un passage en bichromate.

Préparation d'une matière colorante teignant le coton en noir, par l'Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, à Berlin. — (Br. anglais 2531. — 8 février 1900. — 1er décembre 1900.)

Objet du brevet. — Fusion avec du soufre et des sulfures alcalins de la dinitrochlorooxydiphénylamine, dont la constitution est exprimée par :

AzO^2 — C_6H_3 (AzO^2) — AzH — C_6H_3 (Cl) (OH)

Description. — Cette oxychlorodinitrodiphénylamine se prépare en faisant agir le dinitrochlorobenzène sur le parachloroorthoamidophénol.

Exemple. — On dissout 15 kilogrammes d'orthoamidoparachlorophénol dans 750 litres d'eau chaude et 11 kilogrammes de carbonate de soude ; on ajoute 20,5 kil. de dinitrochlorobenzène et on fait bouillir pendant plusieurs heures ; par refroidissement, le produit de condensation se sépare cristallisé.

Pour transformer ce produit en matière colorante, on commence par dissoudre 50 kilogrammes de sulfure de sodium et 20 kilogrammes de soufre, dans 15 litres d'eau et quand on a atteint 80° C., on y projette 10 kilogrammes de dinitrochlorooxydiphénylamine, puis on élève la température à 140-150°, jusqu'à ce que la masse soit sèche.

Perfectionnements dans la production de pâte d'indigo, par la Badische anilin und sodafabrik. — (Br. anglais 889. — 15 janvier 1900. — 15 décembre 1900.)

Objet du brevet. — Préparation d'une pâte d'indigo qui reste homogène, consistant à mélanger l'indigo à de l'eau contenant une faible proportion d'un épaississant.

Description. — Lorsqu'on prépare une pâte d'indigo, soit avec l'indigo artificiel ou avec l'indigo naturel raffiné, on constate qu'il est difficile d'obtenir une pâte dont la teneur en indigo varie de 30-40 % et qui ne dépose pas. Les auteurs ont remarqué, qu'en employant de l'eau contenant une faible proportion d'un épaississant, le même inconvénient ne se produit pas.

On peut même préparer ainsi des pâtes à pourcentages élevés.

Exemple. — On ajoute 1 000 parties d'indigo venant des filtres-presses et renfermant environ 40 % d'indigo, à une solution de 2 parties de gomme dans 500 parties d'eau. La masse se résout bientôt après une bonne agitation, en une pâte bien homogène.

Préparation de produits de transformation de matières colorantes, par les Farbwerke, Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-s/Main. — (Br. anglais 1760. — 27 janvier 1900. — 22 décembre 1900.)

Objet du brevet. — Traitement des matières colorantes contenant des groupes amidés primaires ou secondaires, ou bien des groupes hydroxyles, par des sels de bases aromatiques contenant dans leur molécule un ou plusieurs groupes CH^2 — AzH — ou CH^2 — AzR —

Description. — Quand on fait agir sur une matière colorante contenant des groupes amidés ou hydroxylés, des bases renfermant le reste CH^2 — AzH — on les transforme en des matières colorantes nouvelles, qui diffèrent de celles dont elles dérivent, par leur nuance ou leurs propriétés.

Les bases aromatiques dont il s'agit ici sont :

1° L'ortho et la p-amidobenzylaniline, ou leurs homologues ;
2° L'anhydro-p-amidobenzylalcool ;
3° Les produits résultant de l'action des acides minéraux sur l'anhydroformaldéhydeaniline.

La transformation des matières colorantes sous l'influence de ces composés se réalise très facilement : on traite la solution du colorant ou le colorant fixé sur fibre par une solution d'un sel des bases énumérées plus haut.

Il n'est même pas toujours nécessaire de chauffer ; la réaction s'accomplissant quelquefois à la température ordinaire.

Parmi les résultats les plus intéressants se trouvent ceux obtenus avec les couleurs Congo : les produits de transformation possèdent la même nuance que les produits primitifs, mais ils sont devenus solides aux acides.

Exemple ; Violet benzal. — On dissout 32 parties en poudre de violet benzal dans l'eau et on y ajoute une solution de 50 parties du chlorhydrate d'orthoamidométaxylylparatoluidine, ou la quantité équivalente de chlorhydrate de p-amidobenzylaniline, ou de chlorhydrate de l'anhydromonométhylparaamidobenzylalcool. Quand on chauffe le mélange pendant un temps assez court, à 60-70°, la couleur violette du liquide passe au bleu vert. On précipite le colorant par du sel.

Fuchsine. — On traite 37 parties de fuchsine par 47 parties de chlorhydrate de l'anhydromonométhylparaamidobenzylalcool de la même manière que dans l'exemple précédent. On obtient ainsi un colorant violet.

Rouge congo. — 35 parties de rouge congo sont dissous dans 3 500 parties d'eau, à laquelle on a ajouté 15,5 p. de chlorhydrate d'anhydromonométhyl-p-amidobenzylalcool et le mélange est chauffé au bain-marie. Il se précipite une matière colorante rouge.

On peut faire ces transformations également sur la fibre, avec le rouge congo, par exemple, on opérera ainsi : On introduit la marchandise teinte en rouge congo dans une solution de chlorhydrate de l'anhydromonométhylparaamidobenzylalcool (0,3 kil. de ce sel pour 15 kilogrammes de coton). On aura soin que le bain ait une réaction faiblement acide. Quand le coton a été plongé dans le bain, on porte à l'ébullition et on le laisse pendant 30 minutes, après quoi on le sort, le lave avec du carbonate de sodium dilué. La nuance n'a pas changé, mais le colorant n'est presque plus altéré par l'alcool acétique.

Les fluorescéines réagissent aussi en donnant des colorants insolubles.

Il est préférable, par conséquent, de les produire sur fibre, à moins de les employer à la préparation des laques.

A la fin de ce brevet se trouve une table comprenant les propriétés d'environ 70 colorants obtenus au moyen de cette réaction, et se rapportant aux groupes les plus variés.

Préparation de nouveaux colorants azoïques pour coton, par les FARBENFABRIKEN, VORM. BAYER et C°, à Elberfeld. — (Br. anglais 2683. — 10 février 1900. — 22 décembre 1900.)

Objet du brevet. — 1° Combinaison des dérivés diazoïques de l'α ou de la β-naphtylamine avec l'acide β_1-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfonique, ou avec l'acide β_1-amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfonique ;

2° Combinaison des diazodérivés avec certains dérivés des acides β_1-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfonique, ou β_1-amido-α_3-naphtol-$\alpha_1\beta_4$-disulfonique de la formule :

$$C^{10}H^4\begin{cases} AzHR \\ OH \\ SO^3H \\ X \end{cases}$$

dans laquelle R représente un radical acidyle ou alkyle, tel que CH^3, C^2H^5, C^6H^5, $CH^2C^6H^5$, COC^6H^5, $COCH^3$, CH^3COOH et X, soit de l'hydrogène, ou un groupe sulfo.

Description. — Exemple : On diazote 14,3 p. d'α-naphtylamine à la manière ordinaire, au moyen de 7 parties de nitrite de soude et la quantité nécessaire d'HCl et on fait couler le diazoïque dans une dissolution alcaline de 23,9 p. d'acide β_1-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfonique. Le colorant se précipite en grande partie, on achève de le précipiter en ajoutant du sel ; il teint le coton non mordancé en rouge brillant.

Préparation de matières colorantes dérivées de l'acide $\beta_1\beta_2$-amidonaphtoldisulfonique, par Léopold CASSELLA et C°, à Francfort. — (Br. anglais 3208. — 17 février 1900. — 22 décembre 1900.)

Objet du brevet. — Combinaison de l'acide $\beta_1\beta_2$-diazonaphtoldisulfonique avec les métadiamines.

Description. — Le dérivé diazoïque de l'acide $\beta_1\beta_2$-amidonaphtoldisulfonique se combine aux phénols et aux amines pour donner des matières colorantes qui, malgré leur solubilité, peuvent donner, après passage en chromate, des teintures solides au foulon. Par exemple, le produit de la combinaison avec les métadiamines donne des nuances orangé brun, qui deviennent brun foncé et solides, après un passage en chromate.

La copulation se fait dans les conditions habituelles.

Préparation de nouvelles matières colorantes azoïques et de nouveaux produits intermédiaires, par les FARBENFABRIKEN VORM. BAYER et C°, à Elberfeld. — (Br. anglais 3615. — 23 février 1900. — 22 décembre 1900.)

Objet du brevet. — Préparation de nouveaux dérivés de l'urée en traitant les amidonaphtols ou leurs dérivés par le gaz phosgène, ou le thiophosgène.

Ces composés sont ensuite combinés aux diazoïques.

Description. — Les nouveaux dérivés de l'urée sont de la forme générale :

$$CX\begin{cases} AzH - R \\ AzH - R \end{cases}$$

dans laquelle X représente, soit de l'oxygène, soit du soufre, et R le radical d'un naphtol ou d'un de ses dérivés.

Pour préparer ces urées, on fait réagir le gaz phosgène sur les amidonaphtols ou leurs acides sulfoniques ou carboxyliques.

Exemple. — On convertit 19,5 p. de chlorhydrate d'amidonaphtol $\beta_1\beta_4$ en sel de sodium en le dissolvant avec 25 parties de soude caustique à 34 %, dilué dans 200 parties d'eau. On rend alcalin par une nouvelle addition de 25 parties de soude caustique à 34 % et on fait passer un courant d'oxychlorure de carbone. Après quelque temps, l'urée correspondante se sépare et la réaction sera terminée quand un échantillon additionné d'acide et de nitrite de sodium ne donnera plus de diazoïque. On passe au filtre-presse et sèche.

Le nouveau dérivé possède vraisemblablement la formule :

$$OH\diagdown C_{10}H_6 \diagup AzH - CO - AzH \diagdown C_{10}H_6 \diagup OH$$

On obtient également par un procédé analogue les dérivés sulfonés correspondants.

Ces composés se condensent avec 1 ou 2 molécules d'un diazoïque et donnent des colorants qui teignent le coton directement.

Exemple. — A une solution aqueuse de 50,4 p. d'acide carboxyldioxydinaphtylaminedisulfonique (préparé avec l'acide β_1-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfonique), rendue légèrement acide par de l'acide acétique et additionnée d'acétate de soude, on ajoute une solution de chlorure de diazobenzène préparée au moyen de 9,3 p. d'aniline. Après 12 heures, la formation du colorant est terminée, on chauffe à 80°, rend alcalin par du carbonate de soude et précipite par du sel marin. On obtient ainsi un produit qui teint le coton non mordancé en orangé. Si dans cet exemple on remplace l'acide β_1-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfonique par le dérivé correspondant, obtenu avec l'acide γ, c'est-à-dire l'acide β_1-amido-α_4-naphtol-β-$_3$-sulfo, on aura des colorants dont la nuance est plus bleue.

Préparation de nouvelles matières colorantes trisazoïques, par les Farbenfabriken vorm. Bayer et C°, à Elberfeld. (Br. anglais 3673. — 24 février 1900. — 22 décembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant d'abord dans la combinaison de dérivés diazoïques simples comme le diazobenzène, la diazonaphtaline, etc., avec 1 molécule d'acide α-naphtylaminesulfonique de Clève (β_3 ou β_4), puis, diazotation de produit intermédiaire, combinaison avec une deuxième molécule d'acide de Clève, finalement, rediazotation et combinaison avec l'acide amidonaphtolsulfonique $\beta_1\alpha_3\beta_4$, ou un dérivé acidylé ou alkylé de cet acide.

Description. — *Exemple :* 15 parties d'acétylparaphénylènediamine sont diazotées à la manière ordinaire avec 7 parties de nitrite de soude et la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique et le produit versé dans une dissolution aqueuse de 25 parties d'acide de Clève contenant un excès d'acétate de sodium. Quand la formation du colorant est terminée, on le transforme en sel de sodium et on le diazote avec 7,5 p. de nitrite et la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique.

Après une agitation de plusieurs heures, la diazotation est terminée et le produit est combiné avec 25 parties du sel de sodium de l'acide de Clève.

On obtient ainsi un produit dont la constitution est représentée par :

$$(CH^3 - CO)AzH - C^6H^4 - Az = C^{10}H^5 \begin{cases} SO^3H \\ Az = Az - C^{10}H^5 \begin{cases} SO^3 \\ AzH^2 \end{cases} \end{cases}$$

et qui est précipité par le sel et filtré. Le précipité mélangé à 7,5 p. de nitrite de soude est acidulé avec précaution et agité pendant plusieurs heures.

Quand la diazotation est achevée, on le combine à une solution de 24 parties d'acide amidonaphtolsulfonique $\beta_1\alpha_3\beta_4$, en présence d'un excès de carbonate de soude. Le colorant trisazoïque est ensuite précipité par le sel.

Pour saponifier le groupe acétyle, le colorant est mélangé à de l'eau chaude et à laquelle on ajoute 60-70 parties de soude caustique et le tout est chauffé à ébullition. L'alcali est finalement neutralisé par l'acide chlorhydrique et le trisazoïque précipité par le sel et pressé.

Il teint le coton non mordancé en bleu solide à la lumière. Il a la constitution :

$$C^6H^4 \begin{cases} AzH^2 \\ Az = Az - C^{10}H^5 \begin{cases} SO^3H \\ Az = Az - C^{10}H^5 \begin{cases} SO^3H \\ Az = Az \quad C^{10}H^4 \begin{cases} AzH^2\ (\beta_1) \\ OH\ (\alpha_3) \\ SO^3H\ (\beta_4) \end{cases} \end{cases} \end{cases} \end{cases}$$

Préparation de nouveaux produits intermédiaires et de nouveaux colorants azoïques qui en dérivent, leur emploi en teinture et leur traitement sur la fibre, par la Badische Anilin und Sodafabrik. — (Br. anglais 13664. — 30 juillet 1900. — 5 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Préparation d'éthers sulfureux de paramidophénols, en traitant les paradiamines par les sulfites et emploi de ces éthers phénoliques sulfureux pour la préparation de matières colorantes azoïques.

Description. — Lorsqu'on soumet certaines amines aromatiques à un traitement par les sulfites ou l'acide sulfureux, on peut obtenir les éthers sulfureux des phénols. De même, si l'on traite les diamines par les sulfites, on aura des éthers sulfureux des p-amidophénols. Ces nouveaux composés amidés sont susceptibles d'être diazotés et de donner par copulation toute une série de nouvelles matières colorantes. Ces matières colorantes présentent l'avantage d'être facilement solubles; mais lorsqu'elles sont fixées sur fibre, on peut saponifier la fonction éther sulfureux et elles deviennent alors insolubles dans l'intérieur même de la fibre et possèdent, par suite, un haut degré de solidité au lavage.

Ces éthers sulfureux s'obtiennent, par exemple, dans le cas de l'acide naphtylènediaminesulfonique en mélangeant 100 parties d'une solution du sel de sodium de l'acide naphtylènediamine-1.8.5-sulfonique avec 120 parties d'une solution de bisulfite à 40 % et chauffant à la température de 90-95°. La solution est d'abord de couleur claire, puis devient brune, la fin de la réaction se reconnaît en prenant des échantillons et ajoutant de l'acide, si la réaction n'est pas terminée, il se précipite de l'acide naphtylènediaminesulfonique. Quand tout est transformé, on acidule par HCl et fait bouillir pour chasser l'acide sulfureux et on a le nouvel éther sulfureux en solution. D'autres diamines peuvent être employées à sa place et les nouveaux dérivés éthers sulfureux amidés peuvent être diazotés et employés pour produire des colorants; par exemple, l'éther sulfureux de l'1.8-amidonaphtol diazoté et combiné au β-naphtol, donne un produit qui teint la laine en orangé rouge. On peut de même préparer des colorants disazoïques en partant de ces bases.

Préparation d'un colorant azoïque violet noir pour laine, par les Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-s/Main. — (Br. anglais 2772. — 12 février 1900. — 12 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Combinaison du diazoïque de l'acide 6-nitro-2-amido-1-phénol-4-sulfonique avec le β-naphtol.

Description. — Les noirs pour laine, que l'on employait jusqu'ici, sont constitués presque tous par des colorants disazoïques. La matière colorante du présent brevet est un monoazoïque simple, dont les propriétés en font un noir précieux. On l'obtient en combinant le diazoïque de l'acide 6-nitro-2-amido-1-phénol-4-sulfonique avec le β-naphtol; il teint la laine en violet foncé, qui vire au noir par un traitement au bichromate, et qui est très résistant à la lumière, aux acides et aux alcalis.

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes azoïques et de laques qui en dérivent, par la Badische anilin und sodafabrik. — (Br. anglais 2784. — 12 février 1900. — 12 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants azoïques au moyen de l'acide naphtylaminesulfonique 2.7 et de sels de baryum, calcium, plomb, alumine, etc., de ces colorants.

Description. — Dans un brevet 25511 de 1900, analysé dans le *Moniteur*, les auteurs ont montré que les colorants azoïques obtenus avec l'acide naphtylaminesulfonique 2.1 forment des laques insolubles.

Ils ont trouvé depuis que les acides naphtylaminesulfoniques isomères, et en particulier les acides 2.7, 2.5, 2.8 donnent, avec le β-naphtol, des azoïques capables de former également des laques. Ces laques sont très brillantes et sont insolubles dans l'eau froide.

Perfectionnements dans la préparation de monoazoïques dérivés des acides amidonaphtolsulfoniques, par Leopold Cassella et C°, à Francfort. — (Br. anglais 4677. — 12 mars 1900. — 19 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Combinaison du p-nitro ou p-sulfodiazophénol avec l'acide 1.8.2.4-amidonaphtoldisulfonique et traitement de la fibre de laine teinte avec ce colorant par des sels de cuivre.

Description. — Les colorants azoïques obtenus par combinaison avec l'acide périamidonaphtoldisulfonique 1.8.2.4 sont sensibles à l'action de la lumière, mais si on traite les teintures obtenues avec eux par des sels de cuivre, elles sont transformées en nuances vives et solides.

Parmi ces azoïques, les plus avantageux sont ceux dérivés des diazo, nitro ou sulfophénols.

Perfectionnements dans la préparation d'un noir pour coton solide aux acides, par Wladimirowitsch Stolaroff, à Moscou. — (Br. anglais 2195. — 3 février 1900. — 26 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Fusion du dinitrophénol 1.2.4 avec 4 molécules de soufre et un sulfure alcalin.

Description. — On a déjà décrit dans le brevet allemand 98437 une matière colorante obtenue en fondant le dinitrophénol avec du soufre et des sulfures, mais les proportions employées diffèrent de celles du présent brevet, et cette différence a une grande influence sur les propriétés du colorant lui-même.

Exemple. — On fond dans une marmite en fer 1,96 kil. de sulfure de sodium et 19 kilogrammes de soufre, puis on y ajoute 18,4 kil. de dinitrophénol et élève la température à 115-120°. La masse est ensuite dissoute dans l'eau et le colorant précipité par un acide.

Préparation de colorants dérivés de l'alizarine teignant les fibres végétales, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (Br. anglais 4115. — 3 mars 1900. — 26 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Le colorant destiné à teindre les fibres végétales est mélangé à un sel minéral du groupe du fer et une quantité moléculaire de sulfite ou de bisulfite alcalin.

Description. — Depuis quelques années, on a fait des efforts pour simplifier l'art de la teinture et pour fournir au teinturier des produits qui ne nécessitent aucune autre préparation avant leur emploi (nitrosamine, indophore, sel d'indigo, etc.). Mais on n'avait pas jusqu'ici songé à préparer des mélanges susceptibles de produire des laques avec les colorants de l'anthracène.

Les auteurs y sont arrivés en faisant des mélanges de ces colorants avec des sels de fer et des sulfites ou des bisulfites alcalins. Ces sels consistent en sulfate d'alumine, de fer, de chrome.

Exemple. — On mélange 666 parties de sulfate d'alumine exempt de fer,
624 parties de bisulfite de soude,
400 parties d'alizarine n° 1

dans un moulin à billes. 8 à 9 kilogrammes de ce mélange suffisent pour teindre 100 kilogrammes de coton mordancé en huile pour rouge turc.

Pour mordancer et teindre les fibres végétales en un seul bain, on opère comme suit. La fibre est mordancée à l'huile pour rouge turc par le procédé dit mixte, puis ensuite teinte comme suit :

Pour 100 kilogrammes de coton, on introduit le coton huilé dans un bain préparé avec 2 000 litres d'eau, 50 litres de bisulfite d'alumine à 12° Bé, 10 kilogrammes d'alizarine n° 1 à 20 % et 3 litres d'acétate de chaux à 18° Bé. On manipule le coton pendant un quart d'heure à une demi-heure, puis amène à l'ébullition pendant 1 heure, rince et savonne.

Préparation d'un colorant noir teignant le coton directement, par l'Aktiengesellschaft für anilinfabrikation, à Berlin. — (Br. anglais 7074. — 17 avril 1900. — 26 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Préparation d'un colorant par ébullition d'une solution aqueuse d'un sulfure alcalin et de soufre avec des proportions équimoléculaires d'acide picrique et de dinitrooxydiphénylamine.

Description. — *Exemple :* 25 kilogrammes de dinitrooxydiphénylamine, 20 kilogrammes de sel de sodium de l'acide picramique, 75 kilogrammes de soufre, 200 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé et 175 kilogrammes d'eau sont chauffés à ébullition pendant 30 heures dans un récipient muni d'un réfrigérant. La solution est ensuite étendue d'eau et la matière colorante précipitée par un acide ou par le passage d'un courant d'air. Le colorant teint le coton en noir bleuâtre très intense.

Préparation d'un colorant noir teignant le coton sans mordant, par l'Aktiengesellschaft für anilinfabrikation, à Berlin. — (Br. anglais 7075. — 17 avril 1900. — 26 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Ebullition de proportions moléculaires de dinitrophénol et de dinitrooxydiphénylamine avec du soufre et des sulfures alcalins.

Les détails sont les mêmes que pour le brevet précédent.

Préparation d'un colorant noir direct, par l'Aktiengesellschaft für anilinfabrikation, à Berlin. — (Br. anglais 7076. — 17 avril 1900. — 26 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Ebullition d'une solution aqueuse de soufre dans le sulfure de sodium avec le dinitrocrésol :

CH³, OH, AzO², AzO²

Ce colorant teint en noir brun très solide.

Préparation de nouveaux colorants, par le Dr M. Lange, à Amsterdam. — (Br. anglais 21970. — 4 décembre 1900. — 26 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé pour convertir la dioxynaphtaline 1,8 en dioxycétones et l'emploi de ces dérivés dans la préparation de matières colorantes.

Description. — Si dans une dioxynaphtaline 1,8 on introduit un groupe carboxylique, on obtient des cétones qui sont capables de teindre les tissus mordancés en fer, à la façon de l'alizarine.

Ces nouveaux colorants sont probablement représentés par la formule :

OH OH — COR

On les obtient de quatre manières différentes :

1° En chauffant les acides carboxyliques ou les anhydrides avec la dihydroxynaphtaline 1,8 en présence d'agents de condensation, tels que le chlorure de zinc, le chlorure de fer, etc ;

2° En condensant la dioxynaphtaline 1,8 avec les chlorures ou les bromures d'acides de la forme R — CO — Cl ;

3° En condensant la dioxynaphtaline avec les trichlorures R — C — Cl³ ;

4° En chauffant les dérivés mono ou diacidylés de la dioxynaphtaline 1,8 de la forme :

OH O — COR ou RCOO O — COR

La dioxybenzonaphtone ainsi obtenue teint sur mordant d'alumine en orangé brillant.

Préparation de nouveaux composés aromatiques et de matières colorantes qui en dérivent, par la Badische anilin und sodafabrik, à Ludwigshafen. — (Br. anglais 5040. — 17 mars 1900. — 1er février 1901.)

Objet du brevet. — Condensation de 1 molécule de 1.3.4.6-dinitrodichlorobenzène avec 1 molécule d'orthoamidophénol, de p-amidophénol ou leurs dérivés sulfonés, ou bien avec 2 molécules de deux p-amidophénols différents, ou encore avec 1 molécule de p-amidophénol et 1 molécule d'un orthoamidophénol.

Ces matières premières sont ensuite employées pour fabriquer des colorants au soufre.

Description. — Dans un brevet antérieur, les auteurs ont montré que le dinitrodichlorobenzène 1.3.4.6 réagit avec 2 molécules de p-amidophénol ou d'un de ses dérivés sulfonés. Ils ont trouvé depuis que

l'on peut faire réagir les 2 atomes de chlore successivement et obtenir ainsi une classe nouvelle de dérivés de la dinitrodihydroxydiphénylmétaphénylènediamine :

$$\begin{array}{l} AzO^2 \\ | \\ C^6H \text{ — } AzH — C^6H^4 — OH \quad (1)\ (2) \\ AzO^2 — \\ | \\ AzH — C^6H^4 — OH \quad (1)\ (4) \end{array}$$

Mais la préparation de ces dérivés est soumise à certaines restrictions, ainsi l'orthoamidophénol-p-sulfonique ne réagira pas avec les atomes de chlore de la molécule, de même l'orthoamidophénol ne réagira qu'avec le premier atome de chlore, c'est-à-dire que pour obtenir le produit dont la formule est donnée plus haut, il faut d'abord faire agir l'orthoamidophénol sur le dinitrodichlorobenzène et seulement ensuite sur p-amidophénol, l'opération inverse ne réagit pas.

Exemple. — *Dinitrochloroparahydroxydiphénylamine.* — On dissout 237 parties de dinitrodichlorobenzène 1.3.4.6 et 46 parties de chlorhydrate de p-amidophénol dans 2000 parties d'alcool, et on y ajoute une dissolution de 300 parties d'acétate de soude cristallisé dans 500 parties d'eau et on chauffe à 50-60° pendant 4 heures. Le produit de la condensation se précipite, on l'essore et le lave. Il cristallise dans l'alcool en petits prismes fondant à 228° C.

On peut faire réagir ces produits de condensation primaire avec de l'ammoniaque et obtenir ainsi des dinitroamidoparahydroxydiphénylamines :

$$\begin{array}{l} AzO^2 \\ | \\ C^6H \text{ — } AzH^2 \\ AzO^2 — \\ | \\ AzH — C^6H^4 — OH \end{array}$$

Tous ces dérivés sont ensuite fondus avec du soufre et des sulfures alcalins et fournissent des noirs ou des bruns.

Préparation de nouveaux dérivés halogénés de la série de l'anthracène, par la BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK. — (Br. anglais 5459. — 22 mars 1900. — 1er février 1901.)

Objet du brevet. — Préparation de nouveaux dérivés halogénés, en traitant les α et β-amidoanthraquinonesulfoniques par le chlore ou le brome, puis transformation de ces composés en colorants par l'action des amines aromatiques.

Description. — Dans le brevet 21572 (1) de 1899, les auteurs ont décrit des dérivés halogénés de quelques acides diamidoanthraquinonesulfoniques. La réaction se fait en solution aqueuse, et il est probable que le groupe sulfonique est éliminé.

En réduisant les acides nitroanthraquinonesulfoniques de Claus (2), ils sont aisément transformés en les amidés correspondants. Ces monoamidoanthraquinonesulfoniques, traitées par le chlore ou le brome en solution aqueuse, donnent des dérivés halogénés, dans lesquels le groupe sulfonique est resté intact, et qui sont eux-mêmes des matières colorantes teignant la laine en nuances allant du rouge au brun. Mais ces acides halogénés se condensent avec les amines aromatiques pour donner des colorants solubles.

Ces colorants teignent la laine en violet ou en gris bleu.

Préparation d'une nouvelle matière colorante bleue, par la BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. anglais 6053. — 31 mars 1900. — 16 février 1901.)

Objet du brevet. — Préparation d'un colorant bleu en traitant la dinitronaphtaline 1,4 par l'hydrogène sulfuré en solution sulfurique concentrée et à température élevée.

Description. — Dans le brevet 890, de 1900, on a revendiqué la préparation d'une matière colorante noire obtenue en traitant la dinitronaphtaline 1,1′ en solution sulfurique, par l'hydrogène sulfuré à chaud. La même réaction est appliquée ici à l'isomère 1,4′.

Exemple. — On dissout 100 parties de dinitronaphtaline 1,4′ dans 200 parties d'acide sulfurique concentré contenant 95 °/0 HSO^4 et chauffé à 130° C. On agite la masse et fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Il semble que dans la réaction il se fait un produit intermédiaire ressemblant à la naphtazarine, mais il disparaît au fur et à mesure que la réaction se poursuit. Après 8-10 heures, la réaction est terminée, on verse dans l'eau et filtre la matière colorante qui s'est précipitée ; elle teint la laine non mordancée en bleu à bleu-noir.

(Identique au brevet français 299061 de la même maison. Voir *Moniteur scientifique*, 1901, brevet, p. 188.)

Préparation de colorants trisazoïques bleus, par les FARBENFABRIKEN BAYER, à Elberfeld. — (Br. anglais 7292. — 19 avril 1900. — 9 février 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à diazoter d'abord un colorant amidoazoïque préparé par la combinaison de la diazoacétylp-phénylènediamine avec un acide α-naphtylamine-β-sulfonique de Clève, puis combiner ce diazoazoïque avec une deuxième molécule d'acide de Clève, en troisième lieu, diazoter cet amidodisazoïque ainsi obtenu, le combiner à un acide naphtolmono ou disulfonique et finalement enlever le groupe acétyle par saponification.

Description. — Ces colorants répondent à la formule générale

$$C^6H^4 \begin{cases} AzH^2 \\ Az = Az — C^{10}H^5 \begin{cases} SO^3H \\ Az = Az — C^{10}H^5 \begin{cases} SO^3H \\ Az = Az — C^{10}H^5 \begin{cases} SO^3H \\ OH \\ X \end{cases} \end{cases} \end{cases} \end{cases}$$

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1900, brevets, p. 93. — (2) CLAUS. — *Berichte*, XV, p. 1514.

X désignant soit de l'hydrogène soit un groupe sulfonique. Ces colorants teignent le coton non mordancé en nuances allant du bleu rougeâtre au bleu gris ; ils peuvent encore être diazotés et combinés sur fibre en donnant par exemple, avec le β-naphtol des bleus très résistants.

Exemple. — On diazote 15 parties d'acétyl-p-phénylènediamine avec 7 parties de nitrite de sodium, le diazo est ajouté à une solution contenant 25 parties du sel de sodium de l'acide de Clève et un excès d'acétate de sodium. Quand la formation du colorant est terminée on précipite ce dernier par le sel et on le filtre ; on le mélange avec 35 parties d'une solution d'acide chlorhydrique à 20° Bé et diazote avec 9 parties de nitrite de sodium, le diazoïque est ajouté à une solution de 25 parties du sel de sodium de l'acide de Clève et d'acétate de soude. Il se précipite le colorant disazoïque ayant la constitution

$$CH^3 - CO - AzH - C^6H^4 - Az = Az - C^{10}H^5 \begin{cases} SO^3H \\ Az = Az - C^{10}H^5 \begin{cases} SO^3H \\ AzH^2 \end{cases} \end{cases}$$

Ce produit séparé par filtration est instinctivement mélangé à 35 parties d'acide chlorhydrique à 20° Bé et diazoté avec 9 parties de nitrite, le diazodisazoïque se précipite, on le filtre et le délaye dans une solution glacée de 25 parties de sel de sodium de l'acide β_1-naphtol-β_3-sulfonique. Enfin pour saponifier le groupe acétyle on fait bouillir avec un excès de soude caustique, neutralise par HCl et filtre.

Préparation d'homologues de l'α-isatineanilide et d'indigo, par J. R. Geigy et C°, à Bâle. — (Br. anglais 6036. — 31 mars 1900. — 23 février 1901.)

Objet du brevet. — 1° Préparation d'homologues supérieurs de l'hydrocyanocarbodiphénylimide tels que l'hydrocyanocarbodiorthotolylimide, l'hydrocyanocarbodiparatolylimide et en remplaçant dans le procédé du brevet 15497 la thiocarbanilide par ses homologues supérieurs ;

2° Transformation de ces produits intermédiaires en indigo.

Description. — Dans le brevet 15497 de 1899 (1) les auteurs ont décrit un procédé de préparation de l'α-isatineanilide en partant de la thiocarbanilide. Cette méthode est susceptible de se généraliser. On commence d'abord par préparer les hydrocyanocarbodialphylimides puis on les transforme en thioamides de la forme.

$$\begin{array}{l} R - AzH - C = Az - R \\ \qquad\qquad\quad | \\ \quad AzH^2 - C = S \end{array}$$

Ces composés peuvent être aussi des dérivés disymétriques, par exemple : on peut préparer la thioamide de l'hydrocyanocarbodiorthotolylimide

$$\begin{array}{l} CH^3 \qquad\qquad\qquad\qquad CH^3 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_6H_4 - AzH - C = Az - C_6H_4 \\ \qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\quad AzH^2 - C = S \end{array}$$

et la thioamide de l'hydrocyanocarbophénylorthotolylimide

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH^3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ C_6H_5 - AzH - C = Az - C_6H_4 \\ \qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\quad AzH^2 - C = S \end{array}$$

Ces thioamides sont ensuite transformées en homologues de l'α-isatineanilide par une condensation intramoléculaire et départ de soufre et d'acide sulfureux. Dans le cas de la thioamide de l'hydrocyano-carbophénylorthotolylimide on obtient un mélange de l'anilide, de l'orthométhylisatine et de l'α-orthotoluide de l'isatine ; la condensation peut se faire dans les deux sens.

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad CH^3 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH^3 \\ C_6H_5 \begin{cases} AzH \\ \quad C = Az - C_6H_4 \\ \quad | \\ \quad C = S \\ \quad | \\ \quad AzH^2 \end{cases} = C_6H_4 \begin{cases} AzH = C - AzH - C_6H_4 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CO \end{cases} \end{array}$$

$$+ \; C_6H_5 - AzH - C \begin{cases} Az \\ CO \end{cases} C_6H_3 - CH^3$$

Finalement ces dérivés sont transformés en indigos substitués.

L'o-diméthylindigo cristallise en aiguilles à reflets cuivrés, il peut être sulfoné comme l'indigo ordinaire.

Le p-diméthylindigo constitue une poudre bleue, il se distingue de l'indigo ordinaire, en

(1) *Moniteur scientifique,* 1901, brevets, 80.

ce qu'il ne forme pas d'acide sulfonique soluble dans l'eau lorsqu'on le traite par l'acide sulfurique ordinaire à 100°.

Préparation de matières colorantes de la série de l'anthracène, par les FARBENFABRIKEN BAYER, à Elberfeld. — (Br. anglais 7291. — 19 avril 1900. — 2 mars 1901.)

Objet du brevet. — Préparation de quinoneimides de la série de l'anthracène, en réduisant l'acide dinitroanthrarufinedisulfonique ou dinitrochrysazinedisulfonique par le sesquioxyde de soufre.

Description. — Les auteurs ont montré il y a quelque temps qu'en traitant la dinitroanthrarufinedisulfonique et la dinitrochrysazinedisulfonique par le sesquioxyde de soufre on obtient le dérivé diamidé correspondant.

L'étude complète de cette réaction a montré qu'il se forme un produit intermédiaire qui peut être transformé soit en dérivé diamidé, soit en quinoneimide suivant les conditions. Ainsi en versant la fonte provenant de la dinitroanthrarufinedisulfonique dans de l'eau on obtient l'acide diamidé correspondant, au contraire, en la traitant par l'acide sulfurique à 75-95 % on obtient la quinoneimide :

AzH, O (en haut) ; CO, CO ; SO^3H, SO^3H ; O, AzH (en bas)

Cette dernière transformation s'accomplit aussi en laissant reposer la fonte pendant quelque temps. Enfin, ces mêmes quinoneimides peuvent se préparer en traitant les hydroxylamines correspondantes décrites dans le brevet 20649 de 1897, par les déshydratants.

Exemple. — 25 parties d'acide dinitroanthrarufinedisulfonique sont ajoutés à une solution de 4 parties de soufre dans 500 parties d'acide sulfurique fumant contenant de 20-30 % SO^3, l'acide disulfonique se dissout lentement et la masse prend une teinte bleue ; on chauffe à 50-60° pendant 1 heure et demie et à ce moment le produit intermédiaire est formé ; pour le transformer en quinoneimide on ajoute 300 parties d'acide sulfurique à 60° Bé et après 12 heures le produit se dépose en aiguilles bleues.

La quinoneimide soumise à l'action des agents réducteurs donne l'acide diamide correspondant, traitée par l'eau chaude elle est transformée en la diquinone qui, réduite par l'acide sulfureux, fournit la 1,4,5,8 tétraoxyanthraquinonedisulfonique :

OH, OH (en haut) ; CO, CO ; SO^3H, SO^3H ; OH, OH (en bas)

De la même manière on peut préparer la quinoneimide dérivée de la chrysazine laquelle, traitée par l'eau et le bisulfite donne un acide tétraoxyanthraquinonedisulfonique isomère du précédent :

OH, OH (en haut) ; CO, CO ; SO^3H, SO^3H ; OH, OH (en bas)

Perfectionnements dans la préparation de colorants du triphénylméthane, par C. F. BOEHRINGER et LÖHNE, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. anglais 23687. — 27 décembre 1900. — 2 mars 1901.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants du triphénylméthane en chauffant les acides amidophényltartroniques ou leurs homologues avec des amines tertiaires, secondaires ou primaires en présence d'un oxydant.

Description. — Dans le brevet 1088 de 1900, les auteurs dérivent un procédé de préparation d'acides aminophényltartroniques

$$AzH - C^6H^4 - C \begin{cases} COOH \\ OH \\ COOH \end{cases}$$

Ces acides peuvent servir à la préparation de colorants du triphénylméthane, il suffit de chauffer ces acides avec des amines aromatiques en présence d'un oxydant.

Exemple. — On ajoute 13,4 p. de sel de potassium de l'acide amidophényltartronique à un mélange de 40 parties d'aniline, 30 parties de nitrobenzène, 42 parties d'HCl à 10 % et 30 parties de chlorure de fer, et on chauffe à 110-130° pendant 7 heures. La masse semifluide est dissoute dans l'eau, l'excès d'aniline et de nitrobenzine est chassé par un courant de vapeur d'eau, la solution aqueuse est filtrée et la parafuchsine précipitée par du sel marin.

Remarque. — Dans cette réaction l'acide amidophényltartronique est probablement transformé en benzaldéhyde-p-amidée par perte d'eau et d'acide carbonique.

$$AzH^2 - C^6H^4 - C \begin{cases} COOH \\ OH \\ COOH \end{cases} + O = H^2O + 2CO^2 + AzH^2 - C^6H^4 - CHO$$

Il est aussi vraisemblable qu'il se forme comme produit intermédiaire l'acide glyoxylique :

$$AzH^2 - C^6H^4 - CO - COOH$$

(Voir brevet allemand 117021, analysé dans le *Moniteur scientifique*, 1901, brevet, p 185.

Préparation d'un colorant noir direct, par l'Aktiengesellschaft für anilinfabrikation, à Berlin. — (Br. anglais 7332. — 16 mars 1901.)

Objet du brevet. — Transformation de l'acide picrique ou picramique en matière colorante en le faisant bouillir avec une solution aqueuse de soufre dans des sulfures alcalins.

Exemple. — 14 kilogrammes du sel de Na de l'acide picramique, 60 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé, 25 kilogrammes de soufre et 50 litres d'eau sont chauffés à ébullition pendant 30 heures. La solution est alors diluée et la matière colorante précipitée par un acide ou par un courant d'air ; elle teint le coton non mordancé en violet noir.

Perfectionnements dans la préparation d'une pâte d'indigo soluble, par Flick, frères, à Opladen, près Cologne. — (Br. anglais 2009. — 29 janvier 1901. — 23 mars 1901.)

Objet du brevet. — Préparation d'indigo blanc en réduisant l'indigo par le zinc et l'ammoniaque.

Exemple. — Dans une cuve couverte et munie d'un agitateur, on place un mélange intime de 10 kilogrammes d'indigo B.A.S.F. et de 4 à 5 kilogrammes de poudre de zinc. Quand le mélange est uniforme on verse lentement 10 à 12 litres d'ammoniaque à 25 % et on continue l'agitation pendant 1 heure. Après quoi on filtre, presse rapidement et on obtient une pâte renfermant environ 75 % de leucoindigo.

Préparation d'un colorant bleu soufré, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (Br. anglais 7261. — 19 avril 1900. — 23 mars 1901.)

Objet du brevet. — Fusion avec le soufre et les sulfures alcalins de l'acide p-amido-p-oxydiphénylaminecarbonique et oxydation du leuco ainsi obtenu.

Description. — L'acide p-amido-p-oxydiphénylaminecarbonique :

$$OH - C_6H_3(COOH) - AzH - C_6H_4 - AzH^2$$

s'obtient en traitant l'acide sulfonique :

$$OH - C_6H_3(COOH) - AzH - C_6H_3(SO^3H) - AzH^2$$

par les acides dilués sous pression. Chauffé avec le soufre et les sulfures alcalins il donne une matière colorante bleue très solide.

Remarque. — Il est possible, que pendant la réaction du soufre et des sulfures alcalins, le groupe COOH soit éliminé.

Préparation d'un nouveau colorant noir, par l'Aktiengesellschaft für anilinfabrikation de Berlin. — (Br. anglais 7333. — 20 avril 1900. — 23 mars 1901.)

Objet du brevet. — Fusion avec le soufre et les sulfures alcalins de l'amidooxyphénazinesulfonique.

Description. — L'amidooxyphénazinesulfonique :

Az, Az, AzH^2, SO^3H, OH

qui n'a pas été décrite jusqu'ici s'obtient en oxydant le sel de sodium de la diamidooxydiphénylaminesulfonique préparée par réduction de la dinitrooxydiphénylaminesulfonique :

AzO^2, AzH, AzO^2, SO^3H, OH

L'amidooxyphénazinesulfonique ainsi obtenue constitue des cristaux verts brillants solubles dans l'eau en rouge orangé. La fusion avec les sulfures donne un colorant noir.

Exemple. — On chauffe à 140° 25 kilogrammes de sel de sodium de l'acide phénazinesulfonique, 85 kilogrammes de sulfure de sodium, 35 kilogrammes de soufre et une petite quantité d'eau ; on élève la température ensuite vers 165° jusqu'à ce que la masse soit sèche. On peut l'employer directement ou bien on peut la dissoudre dans l'eau et précipiter le colorant par un acide.

Préparation d'un colorant noir pour coton, par l'Aktiengesellschaft für anilinfabrikation. — (Br. anglais 7477. — 23 avril 1900. — 23 mars 1901.)

Objet du brevet. — Transformation de la dinitrooxydiphénylamine en un colorant noir par ébullition avec une solution aqueuse de soufre dans les sulfures.

Exemple. — 20 kilogrammes d'oxydinitrodiphénylamine :

$$AzO^2 - C_6H_3(AzO^2) - AzH - C_6H_4 - OH$$

75 kilogrammes de sulfure de sodium, 30 kilogrammes de soufre et 75 litres d'eau sont chauffés à ébullition pendant 30 heures, après ce temps on dilue fortement et fait passer un courant d'air pour précipiter la matière colorante.

Elle teint le coton en bleu gris intense.

Perfectionnements dans la préparation de colorants directs, par KALLE et Cᵒ, à Biebrich. — (Br. anglais 8229. — 3 mai 1900. — 23 mars 1901.)

Objet du brevet. — Chauffage avec le soufre et les sulfures du résidu de l'évaporation des eaux sulfitiques provenant de la préparation de la cellulose.

Description. — Les solutions sulfitiques sont neutralisées et concentrées fortement puis chauffées avec du soufre et les sulfures alcalins. Le colorant prend naissance à la température de 150-180°.

Exemple. — 30 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé sont fondus dans un pot en fer, on y ajoute 20 kilogrammes de liqueur sulfitique de cellulose concentrée à 20° Bé, puis 7 kilogrammes de soufre. On chauffe à 120-130° jusqu'à ce que la masse soit devenue épaisse, à ce moment on la place sur des claies et on la met dans une étuve à 180° jusqu'à ce qu'elle soit devenue friable.

Le produit constitue une poudre foncée soluble dans l'eau en brun et teignant le coton en brun sur bain de sulfure de sodium et de sel de Glauber.

Remarque. — D'après un travail de M. Henrich Leidel (1) les eaux résiduelles de la fabrication de la cellulose contiennent 10 % d'extrait sec qui, lui-même, renferme encore une assez grande quantité d'éléments inorganiques. On se demande si la dépense occasionnée par la concentration, comparée à la valeur du colorant obtenu, n'est pas trop élevée.

Procédé pour obtenir sur laine des nuances bleu à bleu noir solides à la lumière et au savon, par les FARBWERKE MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Hœchst. — (Br. anglais 8237. — 3 mai 1900. — 23 mars 1901.)

Objet du brevet. — Traitement par les sels de cuivre des teintures obtenues sur laine avec les monoazoïques dérivés de l'orthodiazophénol en ses produits de substitution et de l'acide amidonaphtolsulfonique 1,8.

Description. — On ne savait pas jusqu'ici que la solidité des colorants monoazoïques pouvait être augmentée par un traitement aux sels de cuivre. Mais dans le cas des colorants disazoïques, ou des tétrazoïques on a pris de nombreux brevets à ce sujet. Les auteurs ont trouvé que les matières colorantes obtenues avec les composés orthooxyamidés, diazotés et combinés avec les acides amidonaphtolsulfoniques 1,8 sont transformés sur laine en colorants solides de nuance plus pure. L'action des sels de cuivre peut se faire dans le bain de teinture ou bien dans un second bain. Les colorants qui se prêtent le mieux à ce traitement sont ceux obtenus avec :

l'orthoamidophénol
l'acide orthoamidophénolparasulfonique (AzH^2 OH. SO^3H = 2,1,4)
l'acide orthoamidophénoldisulfonique (AzH^2 OH. $(SO^3H)^2$ = 2 : 1,4,6)
l'acide orthoamidonitrophénolsulfonique (AzH^2 OH AzO^2 SO^3H = 2,1,6,4)
le chloronitroorthoamidophénol (AzH^2. OH. Cl. AzO^2 = 2,1,4,6)
le paranitroorthoamidophénol (AzO^2. OH. AzH^2 = 4,1,2)
l'amidocrésol (CH^3. OH. AzH^2 = 1,4,3) et (CH^3. OH. AzH^2 = 1,2,3)

Combinés aux acides amidonaphtolsulfoniques :
1,8-amidonaphtol-4-sulfonique, ou 5 sulfonique et disulfoniques 3,6 ; 3,5 ; ou 4,6 et aussi les dérivés éthylés ou méthylés.

Exemple. — On prépare un bain pour 50 kilogrammes de laine avec 2 kilogrammes d'acide sulfurique, 10 kilogrammes de sel de Glauber environ, 1 500 litres d'eau et 1 kilogramme du colorant obtenu avec le diazo-4-nitro-2-amido-1-phénol et l'acide éthylamidonaphtoldisulfonique 1,8,3,6. La laine lavée au préalable est introduite dans le bain à la température ordinaire puis on amène au bouillon rapidement ; après 1 demi-heure, on ajoute 1,5 kil. de sulfate de cuivre et la teinture est achevée par une ébullition de 1 demi-heure. On obtient ainsi un bleu foncé très vivace, et remarquablement solide.

Préparation d'un colorant brun pour coton au moyen de la dinitronaphtaline-1,8, par les FARBWERKE MEISTER, LUCIUS et BRÜNING. — (Br. anglais 8873. — 14 mai 1900. — 23 mars 1901.)

Objet du brevet. — Préparation d'un colorant brun, en chauffant la dinitronaphtaline 1 : 8 avec une solution aqueuse de sulfure de sodium et chauffant ensuite le résidu à une température plus élevée.

Description. — On a préparé plusieurs colorants violets ou bleus, par l'action des réducteurs sur la dinitronaphtaline 1,8. Le sulfure de sodium réagissant sur la dinitronaphtaline fournit un colorant brun pour coton.

Exemple. — 30 kilogrammes de dinitronaphtaline finement pulvérisée sont introduits dans une solution de 200 parties de sulfure de sodium à 50° C. dans 50 parties d'eau. On chauffe au bain-marie jusqu'à ce que tout soit dissous puis on évapore à sec. Le résidu est étendu sur des claies et chauffé à 160-180° pendant 5-6 heures jusqu'à ce qu'il soit complètement sec.

Préparation de colorants disazoïques mixtes dérivés de la naphtylènediamine 1,5, par la BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK. — (Br. anglais 9287. — 19 mai 1900. — 30 mars 1901.)

Objet du brevet. — Combinaison de la tétrazonaphtylènediamine 1,5 avec 1 molécule d'acide salicylique et 1 molécule d'un composant ordinaire.

Description. — Ces colorants, grâce à la présence de la molécule d'acide salycilique sont d'excellents colorants pour mordants.

Voici les principales nuances que ces colorants peuvent fournir :

---

(1) *Moniteur scientifique*, 1901, p. 451.

Le produit intermédiaire.

Naphtylènediamine < Acide salicylique

combiné avec le

Phénol		teint	la laine	en jaune-olive	devenant	brun-jaune	par chromage
Resorcine		»	»	orangé-brun	»	brun	»
Metaphénylènediamine		»	»	rouge-brun	»	brun	»
Acide naphtylaminedisulfo	1. 3. 6	»	»	brun-rougeâtre	»	brun-jaune	»
Acide naphtolsulfo	1. 4.	»	»	rouge	»	brun rouge	»
Acide naphtoldisulfo	2. 3. 6	»	»	rouge-bleuâtre	»	violet brun	»
Dihydroxynaphtaline	2. 7	»	»	rouge	»	brun-rouge	»

Préparation de colorants substantifs solides aux alcalis, aux acides et à la lumière, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (Br. anglais 10127. — 1er juin 1900. — 30 mars 1901.)

Objet du brevet. — Combinaison de la diazoprimuline avec la 1-phényl-3-méthyle-5-pyrazolone, ou bien son acide sulfonique ou carboxylique.

Description. — La diazoprimuline peut être combinée à toutes les pyrazolones-5, dont le méthylène-4 ne renferme pas de groupes substitués.

Ces colorants sont des jaunes ou des orangé rouges très solides.

Préparation de produits de condensation du p-amidophénol ou de ses homologues, par Christian Rudolph, à Offenbach. — (Br. anglais 10293. — 5 juin 1900. — 30 mars 1901)

Objet du brevet. — Condensation d'un p-amidophénol avec son chlorhydrate, en le chauffant à 170-210° jusqu'à ce que la dioxydiphénylamine qui se forme d'abord ait complètement disparu. Conversion de ces produits de condensation en matières colorantes par la fusion avec le soufre.

Description. — *Exemple :* On mélange 11 parties d'amidophénol et 15 parties de chlorhydrate et on chauffe à 180-210° pendant 5-6 heures. La p-oxydiphénylamine qui se forme au début a alors complètement disparu, la masse pulvérisée est traitée par l'acide chlorhydrique et le résidu noir constitue le nouveau produit de condensation.

Si l'on emploie pour 1 molécule de chlorhydrate un excès de base, on obtient à côté de dioxydiphénylamine un nouveau produit de condensation qui semble être le leucodérivé d'une matière colorante.

Des produits de condensation différents se préparent lorsqu'on chauffe le p-amidophénol avec des dérivés nitrés en présence d'un agent de condensation. Tous ces produits sont ensuite fondus avec du soufre et des sulfures alcalins.

Préparation de colorants monoazoïques pour mordants, par l'Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, à Berlin. — (Br. anglais 10294. — 5 juin 1900, — 30 mars 1901.)

Objet du brevet. — Combinaison de l'acide diazopicramique avec la chlorophénylènediamine.

Description. — Une des qualités que l'on recherche le plus chez les colorants c'est de teindre en nuances uniformes et aussi d'être solides au savon et au foulon. En général, la propriété de bien égaliser dépend de la solubilité ; plus un colorant est soluble, plus il teindra uniformément, mais aussi plus il est soluble moins il est résistant au lavage. Il s'agit donc de trouver à remplir à la fois ces deux conditions.

On obtient des colorants pour mordants d'une solidité remarquable en combinant l'acide diazopicramique avec les métadiamines. Pour rendre ces colorants plus solubles, il semblerait évident qu'il suffirait d'y introduire des radicaux acides ; mais le produit de la combinaison de l'acide picramique avec les acides sulfoniques des métadiamines ne sont plus solides au lavage. Les auteurs ont trouvé que les dérivés chlorés des métaphénylènediamines possèdent à la fois une bonne solubilité et un bon pouvoir égalisant.

Exemple. — 22,4 de sel de sodium de l'acide picramique sont dissous dans 20 kilogrammes d'acide chlorhydrique (d = 1,16) et diazotés avec 6,9 kil. de nitrite de sodium. La solution diazoïque est versée lentement dans une solution de 14,5 kil. de chlore métaphénylèdiamine :

Cl / — AzH² / AzH² (formule développée : noyau benzénique portant Cl, AzH² et AzH²)

et le mélange agité pendant plusieurs heures, puis on rend alcalin avec 5,3 kil. de carbonate de soude.

Le colorant ainsi obtenu est très soluble dans l'eau ; il teint la laine chromée en brun très solide au foulon.

Préparation d'un colorant pour laine, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (Br. anglais 11348. — 22 juin 1900. — 6 avril 1901.)

Objet du brevet. — Combinaison du diazoïque de l'acide parachloroorthoamidophénolorthosulfonique avec l'acide γ-amidonaphtolsulfonique.

Description. — L'acide parachloroorthoamidophénolorthosulfonique se prépare en sulfonant, puis nitrant le paradichlorobenzène et réduisant le dérivé nitré ainsi obtenu. Le dérivé diazoïque de cet acide amidophénolsulfonique :

OH / SO^3H — — AzH^2 / Cl (formule développée : noyau benzénique portant OH, SO^3H, AzH^2 et Cl)

combiné à l'acide γ donne un colorant teignant la laine en brun rouge, lequel après un traitement au bichromate donne un bleu gris d'une solidité remarquable au foulon et à la lumière.

Préparation d'un leucodérivé renfermant du soufre, par l'Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, à Berlin. — (Br. anglais 10843. — 14 juin 1900. — 13 avril 1901.)

Objet du brevet. — Préparation d'un leucodérivé sulfuré en traitant le diamidophénol ($OH . AzH^2 . AzH^2$ = 1,2,4) par les sulfures alcalins en solution aqueuse).

Description. — On sait qu'il se forme de la leucothionoline dans l'action du soufre sur certains dérivés disubstitués de la benzine. (Br. allemand 103301.) On obtient un composé du même genre en traitant le diamidophénol-1,2,4, par une solution aqueuse de polysulfure de sodium. Ce produit a probablement pour constitution :

AzH^2, OH, AzH, S, AzH^2, AzH^2 [formule développée]

Il contient 12,05 % de S. La théorie exigerait 12,3. Dans le brevet français 288475 on a décrit un produit sulfuré obtenu en traitant le diamidophénol par l'hyposulfite de soude, mais ce produit est différent (1).

Exemple. — 124 kilogrammes de diamidophénol ou un mélange de chlorhydrate et de la quantité correspondante de carbonate de soude sont dissous dans 750 litres d'eau chaude. On y ajoute une solution de 60 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé et de 32 kilogrammes de soufre dans 90 litres d'eau, puis on fait bouillir au réfrigérant à reflux. Après quelque temps la diamidoleucothionoline se dépose en feuillets brillants et quand la quantité ne semble plus augmenter, on essore.

Préparation de colorants disazoïques noirs, par l'Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, à Berlin. — (Br. anglais 10844. — 14 juin 1900. — 4 mai 1901.)

Objet du brevet. — Combinaison d'un dérivé de la p-diazodiphénylamine avec l'α-naphtylamine, rediazotation et combinaison avec une amine ou un phénol.

Description. — Les auteurs ont déjà montré dans une série de brevets : (Br. 24527 de 1897, 2360 de 1899 (2) et 6583 de 1899) (3) que les colorants disazoïques noirs obtenus au moyen des dérivés de la p-amidodiphénylamine ont une grande valeur. On arrive à des matières colorantes également très précieuses en employant les acides sulfoniques de la p-amidodiphénylamine qui renferment des groupes hydroxyle et carboxyle. Ces composés se préparent par l'action de l'acide p-nitrochlorobenzèneorthosulfonique sur l'acide p-amidosalicylique et réduction du groupe nitré

$$AzO^2 - C_6H_3(SO^3H) - Cl + AzH^2 - C_6H_3(COOH) - OH = AzO^2 - C_6H_3(SO^3H) - AzH - C_6H_3(COOH) - OH$$

Les matières colorantes disazoïques qui en dérivent sont des noirs violets ; sur laine chromée les nuances sont noir intense.

Préparation de nouvelles matières colorantes de la série de l'acridine, par les Farbenfabriken Bayer, à Elberfeld. — (Br. anglais 11035. — 18 juin 1900. — 4 mai 1901.)

Objet du brevet. — Préparation de dérivés di et tri alkylés du tétraamidodiphénylméthane, dissymétriques, en nitrant puis réduisant les dérivés di et trialkylés du p-diamidodiphénylméthane.

Ces composés sont ensuite transformés en colorants acridiniques en les chauffant avec des agents capables de leur enlever de l'ammoniaque et finalement oxydant ces leucodérivés.

Description. — Les produits substitués dérivés du diamidodiphénylméthane sont obtenus en condensant 1 molécule d'aldéhyde formique avec une dialkymétadiaminedissymétrique et 1 molécule d'une métadiamine non alkylée ou monoalkylée. Ces bases sont aussi obtenues par nitration et réduction des diamidodiphénylméthanes :

Exemple. — A une solution de 24 parties de diméthyldiamidophénylorthotolylméthane possédant la formule

$$(CH^3)^2Az - C_6H_4 - CH^2 - C_6H_3(CH^3) - AzH^2$$

(décrit dans le brevet allemand 107718) (4) dans 200 parties d'acide sulfurique à 66° Bé on ajoute un mélange de 21,5 p. d'acide nitrique à 40° Bé et 50 parties d'acide sulfurique. On s'arrange de façon à ne pas dépasser + 5° et quand la réaction est terminée on verse, dans l'eau glacée, la plus grande partie de l'acide neutralisé par du carbonate de soude ; le produit dinitré :

$$(CH^3)^2Az - C_6H_3(AzO^2) - CH^2 - C_6H_2(AzO^2)(CH^3) - AzH^2$$

se sépare en cristaux rouge brique. Après recristallisalion dans l'acétate ils fondent à 159-160°. Pour

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1900, brevets, p. 41.
(2) Voir *Moniteur scientifique*, 1900, brevets, p. 163.
(3) Voir *Moniteur scientifique*, 1900, brevets, p. 167.
(4) *Moniteur scientifique*, 1900, brevets, p. 149.

réduire ce dinitré on le dissout dans 5 parties d'acide chlorhydrique à 36,5 % et on y ajoute 2 parties de zinc en poudre en refroidissant avec de la glace. Le dérivé amidé est précipité par un excès de soude et peut être purifié par recristallisation dans le chloroforme ; il fond à 177°. La transformation en hydroacridine se fait en chauffant à ébullition pendant 7 heures une solution du dérivé diamidé dans 10 parties d'acide sulfurique à 20 %. Après refroidissement l'hydroacridine qui s'est formée est oxydée par le chlorure ferrique. La matière colorante se précipite sous forme d'une masse résineuse qui devient lentement cristalline, elle teint le cuir en jaune. (Voir le brevet français 301256 correspondant (1).

Perfectionnements dans la préparation de produits intermédiaires et de colorants dérivés de l'anthraquinone, par la BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK.— (Br. anglais 9081.— 16 mai 1900. — 11 mai 1901.)

Objet du brevet. — Préparation de dérivés halogénés en traitant les acides méthylènesulfoniques des amidoanthraquinones par le chlore ou le brome et transformation de ces produits intermédiaires en matières colorantes, en les chauffant avec des amines aromatiques.

Description. — On sait que les amidoanthraquinones donnent naissance à des acides méthylènesulfoniques lorsqu'on les traite par l'aldéhyde formique en présence d'acide sulfureux (Voir brevet anglais 23968) (2).

Ces produits sont traités par les halogènes et donnent des nouveaux composés.

Exemple. — 100 parties d'une pâte à 10 % de l'acide méthylènesulfonique dérivé de la diamidoanthraquinone 1,5 sont mélangées avec 1 500 parties d'eau et 45 parties de brome et agitées à la température ordinaire jusqu'à ce que la couleur du brome ait disparu. On filtre et précipite par le sel ou le chlorure de potassium.

Pour le transformer en matière colorante, on chauffe à ébullition 10 parties du produit halogéné et 100 parties de paratoluidine jusqu'à ce que la coloration de la masse devienne d'un beau bleu vert. On laisse refroidir et traite par l'alcool pour dissoudre la p-toluidine en excès, et filtre ; il reste sur le filtre le produit de condensation insoluble.

Celui-ci est ensuite sulfoné avec de l'acide sulfurique monohydraté ou faiblement fumant à la température de 50° C.

La matière colorante ainsi obtenue teint la laine en bleu vert.

Ce brevet correspond aux brevets allemands 120265 et 120266, analysés dans le *Moniteur*.

Préparation de colorants azoïques dérivés des amidoammoniums, par l'AKTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION, Berlin. — (Br. allemand 11922. — 2 juillet 1900. — 11 mai 1901.)

Objet du brevet. — Combinaison des tétrazoïques ou des diazoïques avec la diméthylmétatoluylènediamine et traitement du colorant par les alkylhalogènes ou le sulfate de méthyle.

Description. — Le but consistait à produire des colorants pouvant teindre le coton tanné et n'ayant pas la sensibilité aux acides des colorants basiques. On préparait ces colorants par différentes méthodes. On a par exemple employé comme composants de colorants azoïques des dérivés aromatiques renfermant les groupes ammoniums dans la chaîne latérale. (Brevets 22572, de 1892 et 4545, de 1898). On a aussi préparé des colorants dérivés des dialky-p-diamines et des phénols et on les a transformés en ammonium au moyen des alkylhalogènes. (Br. 14499, de 1895.) Les auteurs ont trouvé que la diméthylmétatoluidine pouvait servir de point de départ à une série de matières colorantes renfermant le groupe ammonium d'un grand intérêt.

La diméthylmétatoluidine :

CH^3
— AzH^2
$Az(CH^3)^2$

s'obtient en nitrant et réduisant ensuite la diméthylparatoluidine.

On combine par exemple le diazobenzène avec la diméthylmétatoluidine, on dissout le produit sec dans la nitrobenzine et ajoute du sulfate neutre de méthyle, la masse s'échauffe et il se sépare un produit cristallisé qui est le dérivé ammonium ; le groupe amidé non substitué reste inaltéré.

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes de l'anthracène, par la BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, à Ludwigshafen.— (Br. anglais 10316. — 5 juin 1900. — 25 mai 1901.)

Objet du brevet. — Préparation de nouveaux dérivés halogénés en traitant les monoalphylidoanthraquinonesulfoniques par les halogènes et transformation de ceux-ci en matières colorantes en les condensant avec les amines aromatiques.

Description. — On a décrit dans le brevet 25080, de 1899, des monoalphylidoanthraquinonesulfoniques obtenues en condensant les nitroanthraquinones avec les amines aromatiques.

Ces composés traités par les halogènes fournissent des nouveaux dérivés qui sont des colorants par eux-mêmes et qui peuvent servir à en produire de nouveaux en les condensant avec les amines.

Les conditions de leur préparation sont à peu près les mêmes que celles des colorants du brevet 9080, analysé plus haut.

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes, par Albert HAAGEN. — (Br. anglais 7560. — 12 avril 1901. — 8 juin 1901.)

Ce brevet a trait à la préparation de colorants minéraux jaunes formés par des chromates plus ou moins basiques de fer.

---

(1) *Moniteur scientifique*, 1901, brevets, p. 193.
(2) *Moniteur scientifique*, 1901, brevets, p. 196.

Préparation de matières colorantes contenant du soufre, par la Badische anilin und sodafabrik. — (Br. anglais 12517. — 11 juillet 1900. — 8 juin 1901.)

Objet du brevet. — Fusion avec le soufre et les sulfures alcalins du produit de la condensation de la dichlorodinitrobenzine 1,4,2,6 avec le p-amidophénol.

Description. — La condensation du p-amidophénol ou de l'acide sulfonique correspondant avec le dichlorodinitrobenzène fournit une nouvelle dinitrochloroparaoxydiphénylamine :

$$Cl - C_6H_2(AzO^2)_2 - Az - C_6H_4 - OH$$

fondant à 175°. Fondue avec le soufre et les sulfures alcalins elle donne un colorant brun très solide.

Préparation de colorants azoïques noirs directs, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning. — (Br. anglais 12804. — 16 juillet 1900. — 8 juin 1901.)

Objet du brevet. — 1° Diazotation d'un acide p-amidobenzèneazo-α-naphtylaminesulfonique (obtenu en combinant la diazoparanitraniline ou la diazoacétylphénylènediamine avec un acide α-naphtylaminesulfonique, puis réduction ou saponification) et combinaison avec 1 molécule d'acide amidonaphtolsulfonique ;

2° Diazotation du colorant précédent avec 1 molécule d'acide nitreux et combinaison avec 1 molécule d'une métadiamine, ou avec 1 molécule d'une chrysoïdine résultant de la combinaison d'une molécule d'acide G diazoté avec 1 molécule d'une métadiamine.

Description. — Certains composés paradiamidoazoïques contenant deux groupes amidés ont la singulière propriété de pouvoir n'être diazotés que d'un côté seulement quand on fait agir sur eux 1 molécule d'acide nitreux.

Parmi ces composés se trouvent ceux résultant de la combinaison de la diazoparanitraniline avec les acides α-naphtylaminesulfoniques capables de se copuler en para. Quand on les traite par 1 molécule d'acide nitreux, le groupe amidé qui se trouve dans le noyau benzénique seul est attaqué, l'autre reste intact.

Exemple. — 3,64 kil. du composé obtenu en combinant le p diazobenzène, le p-nitrodiazobenzène avec le mélange technique des acides α-naphtylaminesulfoniques 1,6 ou 1,7 et réduction du nitré, sont dissous dans 150 litres d'eau, on y ajoute 0,7 de nitrite de soude et on chauffe à 15°. Cette dissolution est versée dans de l'acide chlorhydrique contenant 2,6 kil. d'HCl concentré dans 50 litres d'eau. Le composé amidodiazoïque formé se précipite sous forme d'un produit à reflets verts cuivrés.

Quand tout l'acide nitreux a disparu on verse le tout dans une solution froide contenant 2,5 kil. d'acide amidonaphtolsulfonique G, 0,8 de soude caustique, 1,2 kil. de carbonate et la quantité d'eau nécessaire pour tout dissoudre. Après quelques heures, le tout est chauffé à 60-70° et précipité par du sel. Le colorant teint le coton non mordancé en violet noir. La formule probable est :

$$AzH^2 - C_{10}H_4(OH)(SO^3H) - Az = Az - C_6H_4 - Az = Az - C_{10}H_5(SO^3H) - AzH^2$$

(SO³H : 6 ou 7)

0,635 kil. du sel neutre de sodium de ce produit sont dissous dans 30 litres d'eau, on y ajoute 0,059 kil. de nitrite de soude et on verse cette solution refroidie à 10° dans 10 litres d'acide chlorhydrique dilué renfermant 0,140 kil. de HCl. Après que tout l'acide nitreux a disparu, on verse le tout dans une dissolution de 0,125 kil. de métaphénylènediamine dans 50 litres d'eau, après quelque temps on chauffe à 40° C. et ajoute du carbonate de soude jusqu'à réaction alcaline, et précipite la petite quantité de colorant dissoute par du sel. Il teint le coton en noir intense.

Préparation de colorants azoïques, par la Badische anilin und sodafabrik. — (Br. anglais 12819. — 16 juillet 1900. — 8 juin 1901.)

Objet du brevet. — Combinaison des diazoïques avec l'acide 1-1'-naphtylènediaminesulfonique et traitement du produit par l'acétone.

Description. — En général, les azoïques préparés en combinant les composés diazoïques avec les acides 1-1'-naphtylènediaminesulfoniques n'ont pas d'intérêt pratique, car ils sont décomposés quand on chauffe leurs solutions.

Les auteurs ont trouvé que si l'on traite d'abord les acides naphtylènediaminesulfoniques par l'acétone et qu'on les combine ensuite avec les diazoïques (1 ou 2 molécules), on arrive à des colorants de valeur.

De même les colorants azoïques dérivés des acides naphtylènediaminesulfoniques peuvent être traités par l'acétone et donner le même résultat.

Exemple. — On dissout 119 parties d'acide naphtylènediaminesulfonique 1 : 1 : 4 dans 2 500 parties d'eau à la température de 50-60° à laquelle on a ajouté 26 parties de Na^2CO^3. On reprécipite l'acide sulfonique par l'addition de 75 parties d'HCl. On ajoute de suite 30 parties d'acétone que l'on fait arriver au fond du liquide ; aussitôt que la réaction est terminée on refroidit à 0° et verse une dissolution de diazonaphtaline provenant de 71,5 p. d'α-naphtylamine. La formation du colorant commence de suite et celui-ci se précipite en flocons violets noirs. Il teint la laine en violet.

Préparation de nouveaux acides sulfoniques des rhodamines, par les FARBWERKE MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Hœchst. — (Br. anglais 14879. — 20 août 1900. — 8 juin 1901.)

Objet du brevet. — Sulfonation des dialkylrhodamines dissymétriques.

Description. — Les rhodamines dissymétriques que l'on obtient en condensant des proportions équimoléculaires d'acides dialkylamidooxybenzoylbenzoïques (1 molécule d'acide phtalique + 1 molécule de dialkylmétaamidophénol) avec les metaamidophénols peuvent être sulfonés. Ils constituent alors des colorants pour laine teignant en nuances identiques à celles des tétraalkylrhodamines mais elles se distinguent de celles-ci par leur pouvoir tinctorial plus considérable.

La sulfonation s'effectue au moyen d'acide sulfurique fumant contenant 20 à 35 $^0/_0$ d'anhydride à température pas trop élevée.

Exemple. — 10 kilogrammes de diéthylrhodamine assymétrique ou son chlorhydrate sont introduits lentement dans 60 kilogrammes d'acide sulfurique fumant contenant 26-35 $^0/_0$ d'anhydride en ayant soin que la température ne soit pas supérieure à 35-40°C. Quand tout s'est dissous on laisse reposer 12 heures et verse dans l'eau glacée, on ajoute du sel si nécessaire et on filtre l'acide sulfonique. Il constitue un composé cristallisé soluble difficilement dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau chaude.

La diéthylrhodamine dissymétrique :

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} C \left\langle \begin{array}{l} C^6H^3 - Az(C^2H^5)^2 \\ \quad \rangle O \\ C^6H^3 - AzH^2 \end{array} \right. \\ \;| \\ \;O \\ \;| \\ CO \end{array} \right.$$

s'obtient d'après le brevet anglais 4985, de 1895. On peut aussi employer l'homologue supérieur, la diéthylrhodamine obtenue au moyen de l'orthoamidoparacrésol.

Préparation d'indophénolthiosulfonates dérivés des indophénols sulfonés, par la SOCIÉTÉ POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE de Bâle. — (Br. anglais 5168. — 11 mars 1901. — 21 juin 1901.)

Objet du brevet. — Traitement des dérivés sulfurés des amidophénols par l'acide sulfureux, les sulfites neutres ou les bisulfites, on obtient ainsi des indophénolthiosulfonates. Ceux-ci peuvent être transformés en sulfhydrates, sulfures ou disulfures en les traitant par des réducteurs alcalins ou des acides concentrés.

Description. — Les auteurs ont trouvé que les dérivés sulfurés des indophénols, c'est-à-dire des produits résultant de l'action du soufre sur les indophénols ou les paraoxydialphylamines substitués peuvent être transformés en produits solubles par l'action de l'acide sulfureux ou des sulfites acides ou neutres.

Parmi les composés sulfurés, rentrent ceux obtenus par le procédé du brevet 5385, du 21 mars 1900, et 25234, du 30 octobre 1897, les colorants connus sous le nom de noir éclipse, noir pyrogène, noir katigène, etc.

Les produits solubles, les indophénolthiosulfonates sont assez stables mais l'addition de sels métalliques les précipite, les solutions aqueuses ne teignent pas le coton, mais n'acquièrent cette propriété qu'après addition d'un réducteur.

Exemple. — 10 kilogrammes du produit obtenu par oxydation de 1 molécule de paraamidophénol et 1 molécule de m-phénylènediamine sont chauffés dans un autoclave avec 20 kilogrammes de sulfure de sodium et 8 kilogrammes de soufre à 140-160° jusqu'à ce qu'un échantillon ne se dissolve plus dans HCl bouillant.

10 kilogrammes de ce dérivé sulfuré sont chauffés avec de 10 à 30 litres de bisulfite de soude à 30,3 $^0/_0$ et 20 litres d'eau jusqu'à complète dissolution, le nouveau produit est ensuite précipité par du sel.

Ces indophénolsulfonates peuvent être employés pour faire des encres, des crayons, etc., et sont facilement transformés en sulfhydrates et sulfures par réduction. Ceux-ci teignent le coton sans mordant en nuances allant du bleu au noir. On peut aussi les employer en impression, il suffit d'imprimer avec de la soude caustique et un réducteur.

D. — BREVETS AMÉRICAINS

Analysés par M. JANDRIER

Matière colorante noire monoazoïque. KALLE et Cie, à Biebrich. — (Br. américain 664955. — 5 novembre 1900. — 1er janvier 1901.)

Cette matière colorante s'obtient en combinant le diazo de l'acide picramique avec l'acide 1,6-dioxynaphtalène-3-sulfonique. Elle se présente, à l'état sec, sous la forme d'une poudre à reflets métalliques facilement soluble dans l'eau, avec une coloration rouge violacé, très difficilement soluble dans l'alcool, donnant avec l'acide sulfurique une solution violette et formant sur laine, en bain acide, des teintes violet foncé, susceptibles d'être transformées en noir intense remarquablement soluble, peu subséquent, par traitement aux sels de chrome.

Nouveau procédé de teinture. FARBWERKE, autrefois MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 663225. — 25 septembre. — 4 décembre 1900.)

Les fibres teintes à la manière usuelle avec des colorants dérivés de la houille sont traitées par les sels solubles dans l'eau des bases aromatiques contenant au moins une fois le groupe bi-valent — AzH — CH^2 — liés des deux côtés à des atomes de carbone aromatique. On obtient ainsi des teintes résistant bien au lavage et aux acides.

Matière colorante azoïque violet noir. Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst s/M.

On obtient cette matière colorante en combinant le dérivé diazoïque de l'acide 6-nitro-2-amidophénol-4-sulfonique au β-naphtol, puis à une matière colorante monoazoïque.

Elle se présente à l'état sec sous forme d'une poudre brune à reflets bronzés se dissolvant dans l'eau avec une coloration violette, peu soluble dans l'alcool, se dissolvant dans l'acide sulfurique en formant une solution rouge bleuâtre ; de cette solution, la matière colorante est précipitée par addition d'eau.

Matière colorante bleue sulfurée. Badische anilin und Soda fabrik, à Ludwigshafen — (Br. américain 667486. — 6 septembre 1900. — 5 février 1901.)

Cette matière colorante est obtenue en traitant la 1-5 dinitronaphtaline par l'acide sulfurique et un sulfure ou l'hydrogène sulfuré. Elle se dissout dans l'eau en donnant une solution bleu vert, qui n'est pas altérée par addition d'alcali caustique, elle se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration brune, dans la nitrobenzine avec une coloration bleu violet et donne sur laine des teintes bleues qui tournent au vert par traitement au bichromate.

Procédé de fabrication de matières colorantes basiques. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 677279. — 6 février. — 25 juin 1901.)

Ce procédé consiste à traiter par l'α-méthylindol les auramines présentant la formule générale suivante :

(R)(H)Az — C_6H_3(X) — C(AzH^2) = C_6H_3(X) = Az(Cl)(R)(H)

dans laquelle R représente un radical alkylique et X 1 atome d'hydrogène pouvant être remplacé par un groupe méthylique.

Ces matières colorantes, à l'état sec, se présentent sous la forme de poudres brun foncé, facilement solubles dans l'eau en formant des solutions rouge violacé, se dissolvant également dans l'alcool avec une coloration semblable et dans l'acide sulfurique à 66° Bé avec une solution jaune brun.

Elles teignent en rouge violet le coton mordancé sur tannin, la laine et la soie ; ces teintes résistent bien aux acides minéraux étendus.

Lorsqu'on condense en présence d'acides minéraux l'α-méthylindol avec la matière colorante ayant pour formule :

(CH^3)(X)Az — C_6H_3(CH^3) — C(AzH^2) = C_6H_3(CH^3) = Az(Cl)(CH^3)(H)

on obtient une matière colorante qui se dissout dans l'alcool et dans l'eau avec une solution rouge violacé, de cette dernière solution, la soude caustique, l'ammoniaque et les carbonates alcalins précipitent la base libre sous forme de flocons jaune orange.

Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration jaune brun, qui n'est pas altérée par une petite addition de glace, mais passe au rouge violacé sous l'action d'une plus grande quantité.

Sur la laine, la soie et le coton mordancé au tannin elle donne des teintes violet rouge, qui résistent très bien à l'action des acides étendus.

Procédé de préparation de matières colorantes bleues dérivées du triphénylméthane. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 676555. — 19 mars. — 18 juin 1901.)

On condense d'abord l'acide dibenzylmétaxylidinedisulfonique symétrique ayant pour formule :

(CH^3)$_2$$C_6H_3$ — Az($CH^2C^6H^4SO^3H$)$_2$

avec un paradiamidobenzhydroltétralcoylé, puis oxyde le leucodérivé qui en résulte et, enfin, isole la matière colorante sous la forme de sel alcalin de l'acide sulfurique.

Ces matières colorantes sont solubles dans l'eau, en bain acide elles teignent la laine en bleu.

Lorsqu'on condense l'acide disulfonique ci-dessus avec le tétraméthylparadiamidobenzhydrol, on obtient, par oxydation, un acide sulfonique ayant pour formule :

(CH^3)$_2$Az — C_6H_4 — C(OH) — C_6H_4 — Az(CH^3)$_2$
|
C_6H_2(CH^3)$_2$ — Az($CH^2C^6H^4SO^3H$)$_2$

Son sel de soude, à l'état sec, est une poudre brun rouge à reflets métalliques, se dissolvant facilement dans l'eau avec une coloration bleu pur, qui ne change pas par addition d'ammoniaque ou de carbonate de sodium ; dans l'acide sulfurique concentré, cette matière colorante se dissout avec une coloration jaune brun, qui ne change pas par addition d'une petite quantité de glace, mais passe au vert par addition d'une plus grande quantité.

Elle donne sur laine en bain acide des teintes bleu pur, remarquables par leur grande résistance aux alcalis.

Matière colorante noire. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION, à Berlin. — (Br. américain 676494. 26 mars 1901. — 18 juin 1901.)

Cette matière colorante nouvelle renferme, comme composant initial, l'éther diamidoparacrésolméthylique représenté par la formule :

CH^3, AzH^2, AzH^2, OCH^3

comme composant intermédiaire, l'acide α-1-naphtylamine-β-3-sulfonique et l'acide β-1-amido-α-4-naphtol-β-3 sulfonique comme composant définitif.

A l'état sec, cette matière colorante se présente sous la forme d'une poudre foncée, à reflets faiblement métalliques, difficilement soluble dans l'alcool, facilement soluble dans l'eau en formant une solution brun violacé, dont la coloration n'est pas altérée par addition d'alcali caustique ou carbonate ; un excès d'acide ou d'alcali précipite la matière colorante de sa solution aqueuse ; elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleu terne, passant au rouge par addition d'eau glacée· en bain salé ou de savon, elle teint le coton en bleu noir, qui, diazoté sur la fibre et développé à la métatoluylènediamine, passe au noir d'une remarquable finesse.

Matière colorante disazoïque bleue. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION, à Berlin. — (Br. américain 676495. — 26 mars. — 18 juin 1901.)

Cette matière colorante nouvelle renferme comme composant initial l'éther diamidoparacrésolméthylique de la formule :

CH^3, AzH^2, AzH^2, OCH^3

comme composant intermédiaire l'acide α-1-naphtylamine β-3-sulfonique et comme composant final l'acide β-1-naphtol-β-3-sulfonique.

Cette matière colorante, à l'état sec, se présente sous la forme d'une poudre à reflets métalliques, presque insoluble dans l'alcool, facilement soluble dans l'eau froide ou chaude en donnant une solution rouge violacé, cette coloration n'est pas altérée par addition de carbonate de sodium ou d'acide acétique, elle devient bleu violacé sous l'action d'une petite quantité de soude caustique, tandis qu'une plus grande quantité de ce réactif ou un excès d'acide chlorhydrique forme un précipité violacé. Dans l'acide sulfurique concentré, cette matière colorante se dissout avec une coloration bleu indigo, qui passe au violet, puis au rouge par addition d'une petite quantité d'eau glacée. En bain salé, elle donne sur coton des teintes violettes qui, après diazotation et développement au β-naphtol, se transforment en un bleu indigo d'une grande solidité.

Matière colorante disazoïque. BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. américain 677230. — 25 février. — 25 juin 1901.)

Cette nouvelle matière colorante peut être obtenue au moyen de l'acide diamidophénolsulfonique, du β-naphtol et de l'acide β-hydroxynaphtoïque. Elle se dissout dans l'eau en formant une solution bleue qui, très diluée, est violet rouge. Dans cette solution, la soude caustique forme un précipité bleu et l'acide chlorhydrique un précipité rouge. Dans l'acide sulfurique concentré, elle se dissout avec une coloration violette, convenablement réduite, elle donne l'acide sulfoconjugué initial, de l'amidonaphtol et de l'acide amido-β-hydroxynaphtoïque.

Matière colorante disazoïque. BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. américain 677231. — 19 mars. — 25 juin 1901.)

Cette matière colorante peut être obtenue au moyen de 2 molécules de β-naphtol et 1 molécule d'acide orthodiamidophénolsulfonique.

Elle est difficilement soluble dans l'eau et forme avec elle une liqueur colorée en bleu, dans laquelle l'acide chlorhydrique forme un précipité violet. En bain acide, elle donne sur laine des teintes brun violet, qui tournent au bleu noir par traitement au bichromate.

Matière colorante disazoïque. BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. américain 677227. — 21 février. — 25 juin 1901.)

Cette nouvelle matière colorante peut être obtenue au moyen des acides diamidophénolsulfonique et 2.3.6-naphtoldisulfonique et du β-naphtol. Elle est soluble dans l'eau en donnant une solution bleue, qui tourne au violet par addition d'un peu de soude caustique et au rouge par addition d'acide chlorhydrique.

Elle se dissout en violet dans l'acide sulfurique concentré et traitée par un réducteur approprié, elle donne les acides diamidophénolsulfonique et amidonaphtoldisulfonique, ainsi que de l'amidonaphtol.

Matière colorante disazoïque. BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. américain 677228. — 21 février. — 25 juin 1901)

Cette matière colorante peut être obtenue au moyen des acides diamidophénolsulfonique, 2.6-naphtolsulfonique et du β-naphtol ; elle est soluble dans l'eau en formant une coloration bleu vert, qui passe au violet par addition de soude caustique et en rouge par addition d'acide chlorhydrique. Elle se dissout en rouge dans l'acide sulfurique concentré et par réduction peut fournir de l'acide diamidophénolsulfonique, amidonaphtolsulfonique, ainsi que de l'amidonaphtol.

Matière colorante disazoïque. BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. américain 677229. — 25 février 1901. — 25 juin 1901.)

Obtenue au moyen de l'acide diamidophénolsulfonique du β-naphtol et de la 2.7-dihydroxynaphtaline, cette matière colorante se dissout en bleu dans l'eau, cette solution est à peine altérée par addition de carbonate de sodium, elle devient plus rouge par addition de soude caustique. Elle se dissout en violet

dans l'acide sulfurique concentré et convenablement réduite donne de l'amidonaphtol, de l'amidodihydroxynaphtaline et de l'acide diamidophénolsulfonique.

Dans sa solution aqueuse, l'acide chlorhydrique forme un précipité rouge.

Dérivés de la guanidine. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 677514. — 20 février. — 2 juillet 1901.)

Ces dérivés ont pour formule générale :

$$\begin{matrix} OH \\ SO^3H \end{matrix} > C^{10}H^5 - AzH - \underset{\underset{\underset{R}{|}}{Az}}{\overset{}{\underset{||}{C}}} - AzH - C^{10}H^5 < \begin{matrix} SO^3H \\ OH \end{matrix}$$

et sont obtenus en chauffant une sulfourée dérivée d'un acide amidonaphtolsulfonique avec de l'ammoniaque ou une amine et de l'oxyde de plomb.

Leurs sels de sodium sont des poudres grisâtres, se dissolvant facilement dans l'eau chaude, difficilement solubles dans les acides minéraux ; ils sont susceptibles de former des matières colorantes par combinaison avec des dérivés diazoïques.

On obtient une nouvelle guanidine de la formule :

SO³H, OH — (naphtaline) — AzH — C(=Az—H) — AzH — (naphtaline) — SO³H, OH

en chauffant avec de l'ammoniaque et de l'oxyde de plomb la sulfourée dérivée de l'acide β-amido α 3-naphtol-β-4-sulfonique. Elle possède les propriétés générales indiquées ci-dessus, elle est, de plus, difficilement soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther et peut se combiner, soit avec 1, soit avec 2 molécules d'un dérivé diazoïque.

Mélange de différents dérivés de la guanidine. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 677515. — 20 février. — 2 juillet 1901.)

Ce mélange possède la formule générale du dérivé faisant l'objet du brevet précédent, il est obtenu par le même procédé en se servant d'un mélange d'acides sulfoniques.

En employant les acides β-1-amido-α-3-naphtol-β-4-sulfonique et β-1-amido-α-4-naphtol-β-3-sulfonique on obtient un dérivé ayant pour formule :

SO³H, OH — (naphtaline) — AzH — C(=Az—H) — AzH — (naphtaline) — OH, SO³H

Il possède les mêmes propriétés que le corps précédemment décrit.

Procédé de préparation de matières colorantes azoïques rouges. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 677516. — 25 février. — 2 juillet 1901.)

Ces matières colorantes sont obtenues en combinant 3 molécules d'un dérivé diazoïque avec 1 molécule d'un dérivé de la guanidine ayant pour formule :

$$\begin{matrix} OH \\ SO^3H \end{matrix} > C^{10}H^5 - AzH - \underset{\underset{\underset{C^{10}H^5 < \begin{matrix} OH \\ X \end{matrix}}{|}}{Az}}{\underset{||}{C}} - AzH - C^{10}H^5 < \begin{matrix} OH \\ SO^3H \end{matrix}$$

dans laquelle X représente 1 atome d'hydrogène pouvant être remplacé par un groupement sulfonique.

Ces matières colorantes sont les sels alcalins d'acides ayant pour formule probable :

$$\begin{matrix} OH \\ SO^3H \\ X - Az = Az \end{matrix} > C^{10}H^4 - AzH - \underset{\underset{\underset{C^{10}H^4 < \begin{matrix} OH \\ y \\ Az = Az - X \end{matrix}}{|}}{Az}}{\underset{||}{C}} - AzH - C^{10}H^4 < \begin{matrix} OH \\ SO^3H \\ Az = Az - X \end{matrix}$$

A l'état sec, elles se présentent sous la forme de poudres brun rouge à reflets métalliques, se dissolvant dans l'eau avec une coloration variant de l'orangé au rouge.

Elles donnent sur coton non mordancé des teintes variant de l'orangé au rouge bleuâtre.

En combinant 3 molécules de paraxylidine diazotée avec 1 molécule du dérivé de la guanidine obtenu au moyen de la sulfourée provenant de l'acide β-1-amido-α-3-naphtol-β-4-sulfonique ayant pour formule :

SO³H, OH — (naphtaline) — AzH — C(=Az— (naphtaline) — SO³H, OH) — AzH — (naphtaline) — SO³H, OH

on obtient une matière colorante qui est le sel de sodium d'un acide ayant probablement pour formule :

$$\begin{array}{c} (CH^3)^2 = C^6H^3 - Az = Az - C^{10}H^4 \begin{cases} OH \\ SO^3H \end{cases} - AzH - \underset{\underset{\displaystyle Az - C^{10}H^4 \begin{cases} OH \\ SO^3H \\ Az = Az - C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases} \end{cases}}{\|}}{C} - AzH - C^{10}H^4 \begin{cases} OH \\ SO^3H \\ Az = Az - C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases} \end{cases} \end{array}$$

Le sel de sodium est une poudre brun rouge, soluble dans l'eau avec une coloration rouge, insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré, soluble dans l'acide sulfurique à 66° avec une coloration rouge bleuâtre, qui ne change pas par addition d'une petite quantité de glace. Cette matière colorante teint en rouge le coton non mordancé.

Matières colorantes azoïques rouges. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 677517. — 25 février. — 2 juillet 1901.)

Ces matières colorantes s'obtiennent en combinant 2 molécules d'un dérivé diazoïque avec 1 molécule de l'acide dioxynaphtylguanidinesulfonique faisant l'objet du brevet 677514, ci-dessus décrit. Elles sont constituées par les sels alcalins d'acides ayant pour formule générale :

$$X - Az = Az - C^{10}H^4 \begin{cases} OH \\ SO^3H \end{cases} - AzH - \underset{\underset{\displaystyle AzR}{\|}}{C} - AzH - C^{10}H^4 \begin{cases} OH \\ SO^3H \\ Az = Az - X' \end{cases}$$

elles possèdent les propriétés physiques des matières colorantes du précédent brevet et les couleurs qu'elles donnent sur coton non mordancé sont remarquablement solides à la lumière et aux acides.

La xylidine diazotée fournit un acide de la formule probable :

$$\begin{array}{c} (CH^3)^2 = C^6H^4 - Az = Az - C^{10}H^4(SO^3H)(OH) - AzH - \underset{\underset{\displaystyle AzH}{\|}}{C} - AzH - C^{10}H^4(SO^3H)(OH) - Az = Az - C^6H^3 = (CH^3)^2 \end{array}$$

dont le sel de sodium à l'état sec se présente sous la forme d'une poudre rouge brun, à reflets métalliques. Il se dissout dans l'eau avec une coloration rouge, est insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré, se dissout dans l'acide sulfurique à 66° Bé avec une coloration rouge bleuâtre, qu'une petite addition de glace n'altère pas et donne sur coton non mordancé des teintes rouges très solides.

Procédé de préparation de matières colorantes disazoïques. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 678323. — 6 février. — 9 juillet 1901.)

Ce procédé consiste à transformer en tétrazodérivé une urée composée ayant pour formule :

$$CO \begin{cases} AzH(1) - C^6H^3 \begin{cases} AzH^2(3) \\ X \end{cases} \\ AzH(1) - C^6H^3 \begin{cases} AzH^2(3) \\ X \end{cases} \end{cases}$$

puis à combiner le produit obtenu avec une matière colorante azoïque, comme, par exemple, l'acide β-1-amido-α-3-naphtol β-4-sulfonique.

Les matières colorantes qu'on obtient ainsi se présentent, à l'état sec, sous forme de poudres rouges ou brun rouge, se dissolvant dans l'eau en formant des solutions jaune rouge ; elles donnent sur coton non mordancé des teintes variant de l'orangé au rouge ; par diazotation et traitement au β-naphtol, on obtient des teintes bordeaux résistant très bien au lavage.

Le sel de sodium de l'acide ayant pour formule :

$$CO \begin{cases} AzH - C^6H^4 - Az = Az - C^{10}H^4 \begin{cases} AzH^2 \; (2) \\ OH \; (5) \\ SO^3H \; (7) \end{cases} \\ AzH - C^6H^4 - Az = Az - C^{10}H^4 \begin{cases} AzH^2 \; (2) \\ OH \; (5) \\ SO^3H \; (7) \end{cases} \end{cases}$$

est facilement soluble dans l'eau et dans l'ammoniaque avec une solution rouge jaunâtre, difficilement soluble dans l'alcool avec une coloration orange et soluble dans l'acide sulfurique à 66° Bé avec une coloration rouge ; dans cette solution, une addition de glace détermine la formation d'un précipité brun. Cette matière colorante teint en orangé le coton non mordancé, par diazotation sur fibre et traitement au β-naphtol, on obtient des teintes bordeaux résistant bien au lavage.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par MM. Bach et Jandrier

MÉTALLURGIE. — MÉTAUX

Procédé d'extraction et de séparation de métaux des minerais sulfurés composés. Louis-Michel Bullier et La Société des carbures métalliques, à Paris. — (Br. allemand 120969, du 18 novembre 1899.)

Lorsqu'on fait agir du carbure de calcium sur des minerais sulfurés composés à l'état de fusion, il se forme, par double décomposition, des métaux purs ou carburés, suivant l'affinité des métaux pour le carbone. Le soufre des sulfures métalliques se combine au calcium du carbure employé pour former du sulfure de calcium, le seul sulfure alcalino-terreux stable à n'importe quelle température.

Liquide pour durcir l'acier. Henri Arzberger, à Munich. -- (Br. allemand 119821, du 5 décembre 1899.)

On obtient ce liquide en étendant d'eau une dissolution de mercure et de cyanure jaune dans l'acide nitrique.

Procédé pour précipiter l'or des solutions de chlorure ou de bromure d'or. Frédérick-William Martino, à Sharrow, Scheffield et Frédérick Stubs, à Edegate, Scheffield. — (Br. allemand 121800, du 14 mars 1899.)

Le procédé consiste à traiter les solutions de chlorure et de bromure d'or par un courant d'acétylène ou à produire ce gaz au sein des solutions à traiter. On élimine au préalable, par l'action d'un courant d'air, le chlore et le brome libre contenu dans les solutions, pour éviter la perte d'acétylène nécessaire pour neutraliser (?) ces éléments.

Procédé d'extraction de zinc par distillation des matières contenant du zinc. Jules-Léon Bobé et Alexis Tricart, à Paris. — (Br. allemand 121801, du 8 décembre 1899.)

Pour accélérer la distillation du zinc, le mélange de minerai de zinc et de charbon est additionné de soude. Le mode de traitement varie avec la teneur en zinc des minerais. Ceux qui sont riches en zinc sont directement traités dans des cornues. Les minerais contenant peu de zinc sont moulés, avec du charbon et de la soude, en briquettes et calcinés aux fours. La « fumée » de zinc obtenue est de nouveau mélangée avec du charbon et de la soude et le mélange est soumis à la distillation dans des cornues. La fumée de zinc est beaucoup plus facile à réduire que les minerais de zinc grillés.

Procédé de désagrégation de scories de cuivre contenant du zinc et du baryum. F. Brünges, à Langelsheim en Harz. — (Br. allemand 122091, du 15 mai 1900.)

Les scories en question présentent une combinaison assez constante de sulfure de baryum, de silicate de zinc et d'oxyde de zinc libre.

La désagrégation est opérée au moyen de sulfate de soude additionné d'une quantité de charbon suffisante pour réduire la moitié du sel à l'état de sulfure. En épuisant par l'eau la masse fondue, on obtient un résidu de sulfate de baryte et de sulfure de zinc qui peut être utilisé pour la fabrication des couleurs. Si l'on désire obtenir à l'état de sulfure la totalité de zinc contenu dans la scorie, on ajoute au sulfate de soude la quantité de charbon nécessaire pour le réduire entièrement à l'état de sulfure.

Procédé pour extraire les métaux des minerais sulfurés de zinc, oxydés ou grillés. Albert Gardner Clark, à Cincinati. — (Br. allemand 122207, du 30 janvier 1900.)

Lorsqu'on a affaire à des minerais composés riches en zinc, on commence par éliminer le zinc par distillation. Le résidu est ensuite soumis à un traitement analogue à celui que l'on fait ordinairement subir au minerai de métaux précieux.

Procédé pour réunir des fils, plaques, etc., de cuivre, d'aluminium ou de métaux analogues ou de leurs alliages. Philippe Wieland et Max Robert Wieland, à Ulm. — (Br. allemand 122137, du 31 décembre 1899.)

Les surfaces à réunir des fils, tiges ou plaques sont décapées à chaud, appliquées l'une contre l'autre et les objets sont soumis à une haute pression.

Procédé d'extraction de l'or d'un sable aurifère au moyen d'un liquide de densité intermédiaire. Olaf Halvorsen, à Lövcid, Norvège. — (Br. allemand 122355, du 5 mai 1900.)

Le sable aurifère est introduit dans un bain de métal ou d'alliage métallique fondu — alliage de Wood ou de Rose — présentant une haute densité en même temps qu'un point de fusion peu élevé. Le sable est introduit par la partie inférieure du bain, ce qui fait que les portions aurifères restent au fond, tandis que le sable exempt d'or gagne la surface.

Procédé de traitement de minerais sulfurés composés, notamment de minerais de zinc riches en plomb. Hugh Fitzalis Kirkpatrick Picard, à Londres. — (Br. allemand 152663, du 23 juin 1900.)

Le minerai concassé est grillé, mélangé avec une matière carbonacée qui s'agglutine à chaud avec les oxydes pour former une espèce de coke, et le mélange obtenu est soumis à la réduction dans les cornues. Le zinc est ainsi éliminé par distillation, tandis que le plomb et autres métaux sont retenus dans le coke à l'état finement divisé et peuvent facilement être extraits.

Procédé pour allier le magnésium aux métaux et alliages métalliques. Aluminium-und Magnesium-Fabrik, à Hemelingen, près Brême. — (Br. allemand 122312 du 16 décembre 1900.)

On fait fondre le magnésium dans un bain de chlorure de magnésium, de chlorure de potassium et de chlorure de sodium additionné en outre d'une petite quantité de fluorure de calcium. Le magnésium forme alors, à la surface du bain en fusion, un gâteau métallique entouré d'une couche de chlorures qui le protège contre l'action de l'air et l'empêche de brûler.

Dans ce gâteau de magnésium fondu ainsi obtenu, on introduit, à l'état solide, les métaux à allier préalablement chauffés.

Procédé pour obtenir des alliages de potassium et de sodium dans le vide. Georges-François Jaubert, à Paris. — (Br. allemand 122544, du 3 octobre 1900.)

On mélange du potassium métallique avec de la soude caustique, ou inversement, du sodium avec de la potasse caustique et on chauffe le mélange à une température de 200 à 300°. Le produit obtenu qui peut contenir jusqu'à 80 $^0/_0$ de potassium est conservé dans du pétrole.

Traitement des minerais complexes. W. Worsey, à Saint-Helens et H. Lancashire, à Londres. — (Br. anglais 3668, du 24 février 1900.)

Le minerai complexe contenant du plomb, du zinc, du cuivre, du manganèse, de l'argent et de l'or est d'abord soumis à un grillage et le soufre éliminé peut, le cas échéant, être transformé en acide sulfurique pour être utilisé ultérieurement. Le résidu grillé est traité par le nitrate de soude et l'acide sulfurique et grillé de nouveau. Si le minerai renferme du fer à l'état de protoxyde, celui-ci peut être oxydé au cours du grillage par l'addition d'une nouvelle quantité de nitrate de soude et de chaux. Le résidu calciné est alors chauffé à la vapeur avec une solution de sulfate de soude. La solution claire peut être traitée par du chlorure de chaux ou un autre oxydant. De cette solution, le zinc est éliminé à l'état de carbonate par l'addition de carbonate de soude et le manganèse est séparé par cristallisation à l'état de manganate de soude. On peut aussi éliminer de la solution claire le cuivre à l'aide de zinc et traiter ensuite le liquide par la chaux pour précipiter le zinc, le fer et autres métaux. Les résidus provenant de différentes phases du procédé sont traités comme à l'ordinaire pour extraire les métaux qu'ils renferment.

Extraction du zinc, etc., des minerais complexes. J. Gitsham, à Victoria, Australie. — (Br. anglais 24135, du 4 décembre 1899.)

Le minerai est concassé et grillé à une température peu élevée. Le résidu est alors mélangé avec du zinc en poudre et traité par l'eau et l'acide sulfurique étendu jusqu'à complète élimination de zinc. Le liquide est chauffé par un courant de vapeur pour faciliter la dissolution du zinc. Le zinc est précipité à l'état d'oxyde.

Ce traitement des minerais complexes aurait pour résultat de faciliter, après l'élimination du zinc, l'extraction de l'argent, de l'or, etc., contenus dans le minerai.

Traitement des minerais complexes. G. E. Davis et A. R. Davis, à Manchester. — (Br. anglais 710, du 11 janvier 1900.)

Objet du brevet. — Méthode de traitement de minerais sulfurés complexes contenant du zinc, du plomb, de l'argent, de l'or, etc. Les minerais finement divisés sont traités par une solution d'acide azotique étendu en présence d'un chlorure en quantité suffisante pour précipiter l'argent.

Du résidu, on extrait les métaux par l'une des méthodes usuelles après avoir éliminé le soufre au moyen de dissolvants, par sublimation ou par grillage. La solution qui renferme les nitrates de plomb, de zinc et des impuretés est traitée par l'oxyde de zinc pour précipiter le fer et autres métaux de la même famille à l'état d'oxydes hydratés.

On filtre, on traite la solution par une nouvelle quantité d'oxyde de zinc et on fait passer un courant d'acide carbonique pour précipiter le plomb à l'état de carbonate. La solution renferme alors du nitrate de zinc. Elle est évaporée et le résidu est calciné. On obtient ainsi de l'oxyde de zinc et des vapeurs nitreuses qui sont récupérées et transformées par oxydation en acide azotique.

Traitement des minerais. S. Ganelin, à Berlin. — (Br. anglais 24469, du 8 décembre 1899.)

Le minerai est d'abord grillé, s'il y a lieu, pour transformer les métaux en oxydes, et ensuite porté dans un chlorure métallique fondu, de préférence, dans le chlorure de zinc et de sodium (Br. anglais 26046, 1897.)

Des métaux peuvent être extraits de la masse fondue par électrolyse ou par précipitation au moyen d'autres métaux.

Procédé électrolytique pour la réduction directe du fer de ses minerais. W. Baranow. — (Privilège russe 3691, du 19 juin 1898.)

Le minerai, à l'état de poudre ou comprimé, forme la cathode ; comme électrolyte, on emploie une solution aqueuse de chlorure de sodium. Le fer serait réduit par l'hydrogène naissant.

Fusion de métaux peu fusibles. H. O. J. Karlsson, à Stockhlom. — (Br. Suédois 12025, du 7 juillet 1899.)

L'invention consiste à faire passer un courant électrique dans le bain de fusion placé dans un fourneau à réverbère.

Extraction de l'étain des objets qui en renferment. Paul Bergsöe, à Copenhague. — (Br. danois 3968, du 14 novembre 1899.)

L'invention est basée sur deux réactions qui se suivent et se complètent.

(1) $$Sn + SnR^4 = SnR^2 + SnR^2$$

(2) $$SnR^2 + SnR^2 = SnR^4 + Sn$$

Dans la première phase, l'étain contenu dans les alliages — métal anglais, métal antifriction, etc., — est amené à entrer en solution à la faveur d'une solution d'un sel stannique qui passe à l'état de sel stanneux.

Dans la seconde phase, le sel stanneux repasse à l'état de sel stannique en même temps qu'il se présente une quantité équivalente d'étain pur. Le sel stannique est utilisé pour dissoudre une nouvelle quantité d'étain. Il importe d'employer des courants de faible tension et une électrolyte contenant une quantité suffisante de sel stanneux. Comme anodes, il faut employer des matières indifférentes, charbon, etc. L'étain est précipité à l'état pur et compact.

Procédé pour souder les objets en aluminium. Hjalmar Lange. — (Br. danois 3942, du 27 janvier 1900.)

Les surfaces à souder sont recouvertes d'une couche de zinc. Sur cette couche de zinc, on place une couche convenable d'un alliage de 1 partie d'aluminium et de 2 parties et demie de zinc. On applique les surfaces à souder l'une contre l'autre et l'on chauffe jusqu'à ce que l'alliage se liquéfie.

Obtention d'alliages métalliques à côté du carbure de calcium. R. C. Baker, à Londres. — (Br. anglais du 29 janvier 1900.)

Un mélange de borate de chaux, de charbon et du métal dont on veut obtenir le borure est soumis à une température suffisamment élevée pour réduire le borate de calcium. Il se forme de l'oxyde de carbone, du carbure de calcium et un borure métallique (fer, nickel, chrome, tungstène). Les borures ainsi obtenus sont employés pour la fabrication de l'acier dur.

Procédé de traitement des minerais renfermant de l'argent ou de l'argent et de l'or. E. D. Kendall et E. N. Dickerson, à New-York N. J. — (Br. américain 671704. — 18 mai 1898. — 9 avril 1901.)

Les minerais sont traités par une solution renfermant un sulfocyanure et un cyanure capable de dissoudre l'argent ou l'argent et l'or ; de cette solution on précipite l'argent à l'état de sulfure par une quantité adéquate de sulfure alcalin, sulfure de potassium par exemple.

Après séparation du précipité formé, la liqueur peut servir au traitement d'une nouvelle quantité de minerais.

Procédé de traitement des amalgames renfermant des métaux précieux et du cuivre. J. Burfeind, à Salt Lake City et W. S. Kayas, à Butte. — (Br. américain 671988.— 28 avril 1900. — 16 avril 1901.)

L'amalgame est traité par du soufre et de l'eau chaude, il y a formation de sulfure de cuivre que l'on sépare.

Procédé de traitement des minerais de zinc. Cowper-Coles Metal Extraction Syndicate, à Londres. — (Br. américain 672637. — 23 juillet 1898. — 23 avril 1901.)

Les minerais additionnés de blende sont grillés puis lessivés par de l'eau et de l'acide sulfuriqué étendu.

La solution des sulfates de zinc et de cuivre est électrolysée de façon à obtenir le cuivre d'abord et le zinc ensuite.

Or potable et procédé de préparation. H. A. Richardson, à Lowell Man. — (Br. américain 674361. — 11 mars 1899. — 14 mai 1901.)

Dans une solution de miel portée à l'ébullition, on ajoute goutte à goutte une solution faible de chlorure d'or. On obtient ainsi une liqueur pourpre renfermant en suspension de l'or qui ne se dépose pas.

Procédé de traitement des minerais complexes de zinc. Cowper-Coles Metal Extraction Syndicate, à Londres. — (Br. américain 674809. — 23 juillet 1898. — 21 mai 1901)

Les minerais grillés, concassés, lavés, sont traités dans des bacs par une solution faible d'acide sulfurique qui dissout le zinc et le cuivre, cette solution de sulfates est traitée électrolytiquement pour en extraire le cuivre d'abord, le zinc ensuite. Les minerais sont alors traités par une solution de soude caustique dans laquelle le plomb se dissout à l'état de plombate, cette solution est également électrolysée. L'or et l'argent qui peuvent rester dans les minerais sont extraits par lixiviation au moyen d'une solution de cyanure de potassium.

Procédé de réduction des oxydes métalliques avec production ou non d'alliages. H. S. Blackmore, à Mount Vernon N. J. — (Br. américain 675190. — 15 mars. — 28 mai 1901.)

Ce procédé consiste à amener des oxydes métalliques à l'état de fusion à une température inférieure à leur point de fusion réel, en utilisant un bain fondu de substances inertes. On ajoute ensuite un carbure métallique dont le carbone s'empare de l'oxygène de l'oxyde, et le métal s'allie au métal de l'oxyde.

On peut également produire du carbure d'aluminium dans un bain fondu de substances inertes, puis ajouter dans le bain de l'alumine qui se transforme en aluminium, et cela à une température inférieure à la température de fusion de l'alumine.

Procédé d'extraction du cuivre des minerais tailings, etc. J. C. Kessler, à Milwankee Wis. — (Br. américain 677089. — 5 novembre 1900. — 25 juin 1901.)

Ce procédé consiste à traiter les minerais par une solution ammoniacale d'oxyde de cuivre. Après un certain temps de contact on soutire cette solution d'où l'on sépare par l'électrolyse la moitié du cuivre présent, après quoi on la renvoie sur les minerais à traiter.

Procédé de traitement des minerais complexes. J. W. Worsey et J. H. Lancashire, Angleterre. — (Br. américain 678210. — 17 septembre 1900. — 9 juillet 1901.)

Les minerais, après avoir été grillés et pulvérisés, sont chauffés avec du nitrate de sodium et de l'acide sulfurique dilué, puis, après un nouveau grillage, la masse est lixiviée avec une solution de sulfate de soude, le cuivre est éliminé de la solution et le zinc précipité par de la chaux.

Procédé de traitement des minerais alumineux renfermant de l'or. F. R. Carpenter, à Denver, Color. — (Br. américain 678457. — 13 mars. — 16 juillet 1901.)

Ce procédé consiste à traiter ces minerais pulvérisés par une quantité telle de flux renfermant de la magnésie, qu'après fusion on obtienne une scorie présentant la composition centésimale suivante :

Silice de 32 à 43, chaux de 15 à 25, magnésie de 5 à 15, alumine de 5 à 15 et autres bases pour faire 100.

Procédé d'extraction de l'or de l'eau de mer. H. C. Bull et B. Watling, à Londres. — (Br. américain 679215. — 5 février 1900. — 23 juillet 1901.)

L'eau de mer est additionnée de lait de chaux qui réagit sur l'iodure d'or et forme de l'iodure de calcium, on laisse déposer, décante l'eau et traite les boues pour en retirer l'or qu'elles renferment.

Procédé de préparation simultanée de carbure de calcium et de siliciure de fer. Walter Rathenau, à Berlin. — (Br. américain 676514. — 22 mai 1900. — 18 juin 1901.)

On fait un mélange de chaux, de fer et d'anthracite renfermant une forte proportion de silice et on le soumet à une chaleur suffisante pour amener la fusion de la masse, il se forme du silicium de fer et du carbure de calcium exempt de silice.

Utilisation du four électrique pour la réduction du sodium et l'obtention d'aluminium. Alfred H. Cowles, à Clevelend Ohio, représentant « The Electric Smelting et Aluminium C° ».

Ce procédé permet d'obtenir de l'aluminium pur ou allié à un métal non volatil et du sodium pur, ou allié à un métal volatil. Il consiste à chauffer, dans un four électrique, un mélange intime de charbon et d'aluminate de sodium. Les oxydes sont réduits, le sodium volatilisé et l'aluminium, fondu pur, peut être extrait du four. Au mélange on peut ajouter des métaux permettant d'obtenir des alliages soit avec le sodium, soit avec l'aluminium ou même avec les deux en employant un métal volatil qui s'alliera au sodium et sera recueilli avec lui, et un métal non volatil qui s'unira à l'aluminium.

Procédé de purification de la bauxite. C. M. Hall, à Niagara Falls, N. Y. — (Br. américain 677207. — 19 décembre 1900. — 25 juin 1901.)

Ce procédé consiste à traiter par un courant électrique la bauxite (ou des oxydes impurs d'aluminium), additionnée de charbon, de façon à réduire la silice et les oxydes de fer et de titane et à former un alliage que l'on fond et évacue. On peut au besoin, ajouter du fer, si l'oxyde initial en renfermait trop peu pour former avec le silicium l'alliage désiré.

Procédé de purification de la bauxite. C. M. Hall, à Niagara Falls, N. Y. — (Br. américain 677208. — 2 février. — 25 juin 1901.)

De même que dans le brevet précédent, la bauxite ou l'oxyde impur d'aluminium est traitée dans un four électrique, les impuretés sont amenées à l'état métallique et évacuées sous forme d'alliage. La réduction est effectuée non plus avec du carbone, mais avec de l'aluminium ou un de ses alliages.

Alumine purifiée et cristallisée. C. M. Hall, à Niagara Falls, N. Y. — (Br. américain 677209. — 20 février. — 25 juin 1901.)

Ce nouveau produit présente les caractères suivants :

Il est exempt de fer, de silice, possède une structure cristalline et une densité plus élevée que l'alumine amorphe.

Il est friable et, fraîchement préparé, a une action réductrice sur une solution faible et acidulée de permanganate de potassium. Il renferme plus d'aluminium que n'en comporte la formule Al^2O^3.

Procédé de préparation de magnésite alcaline renfermant un excès de combinaison (*sic*). Emile Kueff, à New-York. — (Br. américain 675018. — 23 juin 1899. — 28 mai 1901.)

On mélange une partie de magnésite calcinée avec environ 20 parties d'eau, on agite et traite par un courant d'acide carbonique ; avant que la transformation en carbonate de magnésium soit totale, on arrête le courant d'acide carbonique, on chauffe à 160° Fahr. filtre et presse la masse pour lui donner la forme désirée.

Procédé de purification des saumures. G. N. Vis, à Schweizerhalle, près Bâle. — (Br. américain 675686. — 19 décembre 1900. — 4 juin 1901.)

A la saumure on ajoute un excès de sulfates plus solubles que le sulfate de calcium puis, en agitant, un excès de chaux ; on filtre, sature l'alcalinité de la saumure par l'acide carbonique et filtre de nouveau.

Procédé de préparation d'un composé fluoré. J. A. Reich, à Vienne. — (Br. américain 676548. — 20 décembre 1897. — 18 juin 1901.)

On obtient un produit composé de silice, de fluor, d'oxygène et d'une terre alcaline, susceptible de dégager de l'acide hydrofluosilicique sous l'action d'un acide étendu, en chauffant et maintenant à l'état de fusion un silicofluorure additionné d'au moins trois fois son poids moléculaire d'un oxyde tel que la chaux.

Procédé de purification des oxydes d'aluminium. C. M. Hall, à Niagara Falls, N. Y. — (Br. américain 678732. — 21 décembre 1900. — 16 juillet 1901.)

Ce procédé consiste à fondre par exemple la bauxite siliceuse avec un fluorure métallique.

ÉLECTROCHIMIE. — GALVANOPLASTIE

Procédé de transformation de l'acide carbonique en oxyde de carbone par voie électrique. W. Engels, à Essen. — (Br. allemand 121221, du 21 septembre 1898.)

Le procédé consiste à faire passer de l'acide carbonique ou les mélanges gazeux contenant de l'acide carbonique sur du charbon mis en incandescence au moyen d'un courant électrique.

Appareil pour l'électrolyse des liquides, notamment pour l'obtention de liquide décolorant. Paul Schoop, à Zurich. — (Br. allemand 121525, du 16 janvier 1900.)

Les électrodes sont disposées dans des auges longues, étroites et placées l'une contre l'autre. Les auges sont faites en ébonite, verre ou autre matière non conductrice. L'électrolyte qui arrive en courant continu, subit l'électrolyse à l'état de filets de liquides extrêmement minces.

Procédé d'obtention par voie électrolytique d'alliages d'aluminium et de magnésium avec proportions dominantes d'aluminium. Deutsche Magnalium-Gesellschaft, à Berlin. — (Br. allemand 121802, du 7 juillet 1899.)

Le procédé cherche à réaliser, à une température peu élevée, la réduction des matières premières, de préférence les composés halogénés du magnésium (carnallite, tachydrite). A cet effet, le magnésium est repris, non pas par l'aluminium pur, mais par un alliage d'aluminium et de magnésium, qui présente l'avantage d'être liquide aux températures relativement peu élevées. De cette manière, la réduction peut être effectuée à la température du rouge.

Pour obtenir des alliages aluminium-magnésium, dont la composition réponde aux besoins de la pratique, on introduit de l'aluminium dans le bain soit pendant l'électrolyse, soit après l'accomplissement de celle-ci.

Procédé de dégraissage d'objets métalliques par voie électrolytique. Carl Pataky, à Berlin. — (Br. allemand 121674, du 23 décembre 1899.)

On opère le dégraissage en employant des électrolytes dont la partie constitutive basique saponifie, lors de la décomposition de l'électrolyte, la graisse des objets métalliques employés comme cathodes. Il convient de se servir de sels métalliques qui, comme par exemple le bicarbonate de potasse, ne dégagent pas, lors de l'électrolyse, de gaz dangereux ou ayant une mauvaise odeur.

Procédé d'obtention de précipités galvaniques faciles à enlever. Léon Bourdillon, à Marseille. — (Br. allemand 122545, du 15 décembre 1899.)

Immédiatement après son immersion dans le bain, la cathode est exposée pendant peu de temps à un courant de haute intensité et de haute tension.

La surface de la matrice se recouvre ainsi d'une couche extrêmement ténue et finalement granulée de métal. Si l'on réduit ensuite la densité du courant dans la proportion qui correspond à la couche métallique que l'on se propose de précipiter, il se forme des précipités qui ont des surfaces très uniformes et reproduisent fidèlement la matrice. Ces précipités s'enlèvent sans aucune difficulté.

Procédé pour produire des enduits conducteurs sur des objets non conducteurs aux fins de galvanoplastie. W. Friedrich Krack, à Pforzheim. — (Br. allemand 122664, du 26 avril 1900.)

Les objets sont enduits d'un mélange de beurre, d'essence de térébenthine et de poudre de bronze. Ils sont séchés, frottés à sec avec de la poudre de bronze et lavés à l'alcool.

Procédé de réduction des composés du sodium. Alfred H. Cowles, à Clevelend-Ohio.

Par ce procédé on se propose d'obtenir du sodium métallique et un produit, tel que le carbure d'aluminium, renfermant à la fois du carbure et de l'aluminium.

Dans un four électrique, dont un croquis accompagne le brevet, on chauffe, au moyen de l'arc électrique et dans une chambre close, un mélange convenable d'aluminate de sodium et de charbon. Le sodium, formé par réduction de l'oxyde se volatilise, et l'aluminium se combine au carbone.

Procédé de purification de l'aluminium, Pittsburgh Reduction Co, à New-Kensington. — (Br. américain 673364.)

Ce procédé consiste à faire passer un courant électrique à travers un bain renfermant du fluorure d'aluminium et le fluorure d'un métal plus électropositif que l'aluminium, en se servant d'une cathode appropriée et comme anode du métal à purifier amené à l'état de fusion.

Procédé de réduction des sulfures métalliques. L. M. Bullier, à Paris. — (Br. américain 673974. — 8 juin 1900. — 14 mai 1901.)

Ce procédé consiste à traiter par le carbure de calcium un sulfure ou un mélange de sulfures métalliques à l'état de fusion ignée. En traitant ainsi un sulfure double de fer et de cuivre, on obtient ces métaux qui, ne s'alliant pas, se séparent en deux couches distinctes au moment du coulage.

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé de déshydratation de chlorure de zinc. Oskar-Julian Steinhart, Julius Léoxard Fox Vogel et Henry-Ernest Fry, à Londres. — (Br. allemand 120970, du 31 décembre 1899.)

Le chlorure de zinc est déshydraté par la chaleur, autant qu'il est possible de le faire sans amener une décomposition en acide chlorhydrique et oxyde de zinc, et le produit obtenu est chauffé dans le vide à une température voisine de son point de fusion. Le chlorure de zinc ainsi déshydraté fournit par l'électrolyse ignée du zinc et du chlore, sans donner lieu à la formation de gaz tonnant.

Procédé pour éliminer le fer de la silice, des silicates etc. William Windle Pilkington, à Prescot, et William Reginald Armandy, à Saint-Helens, Angleterre. — (Br. allemand 120832, du 7 novembre 1899.)

La silice, les silicates, l'alumine ou les mélanges de ces produits minéraux, sont finement divisés et traités à haute température par un combustible, jusqu'à ce que les composés de fer soient, en majeure partie, réduits à l'état de fer métallique. Le fer réduit est éliminé mécaniquement au moyen d'appareils magnétiques, tandis que le restant de fer est éliminé par voie sèche, ou par voie humide, à l'état de chlorure ferrique.

Procédé de fabrication de cyanures alcalins ou de ferrocyanures alcalins. Jacob Grossmann, à Harpurhey, Manchester. — (Br. allemand 121555, du 24 avril 1900.)

Ce procédé consiste à faire agir au rouge de l'ammoniaque ou un mélange d'ammoniaque avec des composés ammoniacaux non oxydants, ou avec de l oxyde de carbone, de l'hydrogène, des hydrocarbures ou autres gaz non oxydants, sur un mélange de charbon et de foie de soufre, ou de tout autre sulfure alcalin. On ajoute actuellement au mélange du fer finement divisé, ou des composés de fer, pour transformer les cyanures produits en ferrocyanures.

Procédé de fabrication d'acide acétique concentré au moyen d'acétate de chaux. C. A. Behrens et Joh. à Behrens, à Brême. — (Br. allemand 121199, du 6 octobre 1899.)

On fait dissoudre l'acétate de chaux en partie ou totalement dans de l'acide acétique titrant au moins 60 $^0/_0$, on décompose par l'acide sulfurique et on sépare l'acide acétique par distillation ou filtration.

Si l'on emploie de l'acide acétique étendu pour dissoudre l'acétate de chaux, le précipité de sulfate de chaux s'hydrate et durcit. Pour éviter cet inconvénient, il convient d'opérer à chaud.

Procédé de fabrication d'acide chlorhydrique chimiquement pur. Fabrique C. de Haén, à List, près Hanovre. — (Br. allemand 121886, du 27 avril 1900.)

On débarrasse de l'arsenic l'acide chlorhydrique brut et on le laisse couler dans une solution étendue d'acide sulfurique chauffée à une température supérieure au point d'ébullition de l'acide chlorhydrique. Il passe de l'acide chlorhydrique pur. L'opération est effectuée dans des récipients de plomb munis de serpentins qui permettent de chauffer la solution d'acide sulfurique au moyen de vapeur.

Procédé de préparation de charbon graphité. Friedric Mayer, à Kalk, près Cologne, et Eduard Pohl, à Cassel. — (Br. allemand 121208, du 16 mai 1899, addition au br. 116822, du 7 février 1899.)

Pour éviter l'encroûtement du corps de charbon à graphiter d'après le procédé décrit dans le br. 116822. le corps est entouré d'une enveloppe de papier et enfoui dans du charbon concassé. Après la calcination. le corps de charbon se trouve entouré d'une couche de charbon qui est facile à enlever et qui empêche l'encroûtement.

Procédé de fabrication d'hydrate ferreux et de chlorure d'ammonium au moyen de solutions de chlorure ferreux. Carl Wülfing, Old Charlton, Londres. — (Br. allemand 121744, du 30 novembre 1899.)

Les solutions de chlorure ferreux sont évaporées à siccité avec des débris de fer. Le résidu est repris par l'eau, la solution est saturée partiellement d'ammoniaque et traitée par un courant d'air, en même temps qu'elle est portée à l'ébullition. Après une nouvelle addition d'ammoniaque, l'hydrate ferreux précipité est séparé par le filtre, et la solution de chlorure d'ammonium est évaporée et amenée à cristalliser.

Procédé de fabrication d'un sulfure de zinc susceptible d'être employé comme couleur blanche avec obtention concomitante de sulfocyanures. Emile Beringer, à Charlottenburg. — (Br. allemand 122067, du 15 octobre 1899.)

On fait agir à une température qui ne dépasse pas 150° et sous pression une solution ammoniacale d'oxyde de zinc sur du sulfure de carbone, en agitant continuellement le mélange. La réaction a lieu d'après l'équation :

$$CS^2 + 2\,AzH^3 + ZnO = ZnS + CAzSAzH^4 + H^2O.$$

Procédé de fabrication d'anhydride sulfurique caractérisé par l'échauffement des corps dits de contact. Hans Briegelb, à Berlin. — (Br. allemand 121906, du 25 janvier 1900.)

Les corps de contact sont chauffés par les produits de combustion de combustibles solides ou gazeux exempts d'oxygène, que l'on fait brûler dans l'espace même de contact.

Procédé de production de carbonate de strontiane au moyen de sulfate de strontiane. W. H. Bresler, à Delft, Hollande. — (Br. allemand 121973, addition au br. 120317, du 30 mars 1899)

Le perfectionnement que la nouvelle invention apporte au procédé décrit dans le br. 121973, consiste à ajouter à la matière traitée des sels qui favorisent la dissolution du sulfate de strontiane. On emploie à cet effet du chlorure de sodium qui accélère la transformation de la célestine en carbonate de strontiane, sous l'influence de l'acide carbonique et de la haute pression.

Procédé pour obtenir du carbure de calcium exempt de silicium, au moyen de matières premières siliceuses, avec obtention simultanée de ferrosilicium ou autres composés métalliques de silicium. W. Rathenau, à Berlin. — (Br. allemand 122266, du 20 mars 1900.)

Le mélange qui sert à la fabrication du carbure est additionné de fer, d'oxyde de fer, ou d'autres métaux, ou d'autres oxydes analogues, dans une proportion qui correspond à la quantité de silicium en présence.

Procédé de préparation de dérivés incomplètement acétylés des composés polyoxhydrylés. Knoll et C°, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 122145, du 17 novembre 1900.)

On obtient des dérivés incomplètement acétylés en chauffant les produits paracétylés faciles à obtenir

par les procédés connus, avec la quantité calculée de la matière première qui a servi de point de départ.

Dès que la température a atteint un certain degré, il se produit une double décomposition qui aboutit à la distribution uniforme des groupes acétyles, entre les groupes oxhydryles acétylables.

Procédé de préparation de picrates. Charles Girard, à Paris. — (Br. allemand 122151, du 6 janvier 1900.)

Pour rendre moins dangereuse la préparation des picrates, l'acide picrique pulvérisé est mis en suspension dans une huile, par exemple, dans l'huile de ricin, et traité par l'oxyde ou le carbonate de la base dont il s'agit de préparer le picrate. Les oxydes ou les carbonates peuvent être remplacés par des oléates, des palmitates, etc.

Procédé de transformation de mélanges gazeux contenant de l'ammoniaque en composés cyanés. Eduard B. Besemfelder, à Charlottenburg. — (Br. allemand 122144, du 29 septembre 1900.)

Le procédé consiste à faire passer les gaz sur des matières carbonacées incandescentes, contenues dans une série de générateurs.

Procédé de fabrication de cyanures au moyen de gaz provenant de la distillation sèche. Julius Bueb, à Dessau (Br. allemand 122280, du 13 mai 1900.)

Le cyanure, préparé par la méthode usuelle, contient toujours de la naphtaline et du goudron qui proviennent du gaz de houille. Pour parer à cet inconvénient, l'auteur de l'invention fait passer le gaz chaud dans de l'huile qui lui enlève ces substances beaucoup plus complètement qu'au gaz préalablement refroidi.

Procédé et appareil pour obtenir de l'acide carbonique pur et autant que possible au moyen de gaz qui se dégagent dans la fermentation alcoolique. Actien-Gesellschaft für Treber-Trocknung, à Kassel, et Alois Grauang, à Dolna-Tubsa, Bosnie. — (Br. allemand 122263, du 14 juin 1899.)

Les gaz qui se dégagent lors de la fermentation alcoolique sont refoulés dans une batterie de vases contenant un liquide absorbant approprié (eau bouillie, etc.), jusqu'à ce que le liquide soit saturé sous pression. On arrête alors les pompes et on laisse s'écouler l'acide carbonique que l'on débarrasse de matières condensables en le portant à une température élevée et le refroidissant immédiatement après.

Procédé et appareil pour fabriquer de l'acide sulfurique de haute concentration. L. Kessler, à Clermont-Ferrand. — (Br. allemand 122267, du 6 septembre 1900.)

Le procédé consiste à effectuer la concentration finale de l'acide sulfurique soumis à une concentration préalable, au moyen de la chaleur radiée émanant du plafond de la chambre dans laquelle l'acide sulfurique circule à une petite distance de la surface chauffée. Le plafond de la chambre est léché par les gaz ignés. Pour la description de l'appareil, voir le brevet original.

Appareil pour distiller l'eau ammoniacale. Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Actien-Gesellschaft, à Berlin. — (Br. allemand 121743, du 9 octobre 1900.) Voir le brevet original.

Procédé de fabrication d'un succédané de blanc de plomb. George de Reinolth, à Londres. — (Br. allemand 117149, du 29 décembre 1899.)

Ce produit s'obtient en mélangeant du carbonate basique de plomb, de l'oxyde de zinc, du sulfate de chaux et du carbonate de chaux. Dans certains cas, le sulfate ou le carbonate de chaux deviennent inutiles.

Fabrication de cyanures et de ferrocyanures alcalins. J. Grossmann, à Manchester. — (Br. anglais 24011, du 2 décembre 1899.)

On obtient des cyanures alcalins en faisant passer de l'ammoniaque mélangée d'hydrogène, d'hydrocarbures ou d'autres gaz non oxydants sur un mélange de charbon et d'un sulfure alcalin.

La réaction s'effectue dans une série de cornues à la température de 700 à 800°. Les ferrocyanures s'obtiennent en ajoutant de la limaille de fer au mélange ci-dessus au début ou à la fin de la réaction.

Fabrication de chromates et de bichromates de soude et de potasse. F. M. Spence, D. D. Spence, et A. Shearer, à Manchester. — (Br. anglais 5057, du 16 mars 1900.)

Un mélange de minerai de chrome pulvérisé, de soude ou de potasse caustiques ou carbonatées et de chaux est calciné au four en présence d'air. Les proportions d'alcali et de chaux doivent être réglées de façon à ce que la moitié de l'acide carbonique soit saturée par l'alcali et l'autre moitié par la chaux. La masse calcinée et délayée dans l'eau et traitée par du carbonate d'ammoniaque. La solution claire est décantée et concentrée en vase clos (pour récupérer l'ammoniaque). On obtient ainsi du bichromate de soude ou de potasse.

Obtention de l'alumine. D. A. Peniakoft, à Bruxelles. — (Br. anglais, du 28 février 1900.)

La bauxite ou autre minerai contenant de l'alumine est grillée seule ou en présence de charbon ou de gaz réducteurs, pour réduire à l'état métallique ou à l'état de protoxyde le fer qu'elle renferme.

Le minerai grillé est finement moulu et passé dans un appareil magnétique dans lequel le fer est séparé d'avec le reste du minerai.

En répétant cette opération, on peut arriver à un produit qui peut être utilisé directement pour la fabrication de l'aluminium.

Séparation du plomb et du zinc en solution. G. E. et A. R. Davis, à Manchester. — (Br. anglais 283, du 4 janvier 1900.)

Les solutions contenant du plomb et du zinc à l'état de nitrates ou de chlorures ou en partie à l'état de nitrates, en partie à l'état de chlorures sont traitées par de l'oxyde de zinc en quantité équivalente à celle de plomb en présence. En faisant passer dans les solutions un courant d'acide carbonique, on précipite le plomb à l'état de carbonate et effectue ainsi la séparation du plomb et du zinc.

Utilisation des résidus de fabrication de l'acide azotique. P. Claes, à Paris. — (Br. anglais 1072, du 17 janvier 1901.)

Le résidu de sulfate qui s'obtient lors de la fabrication de l'acide azotique, est traité par l'acide sulfurique de façon à ce que la masse se solidifie par le refroidissement et forme un produit soluble. Cette masse renferme jusqu'à 75 % d'acide sulfurique libre et peut être employée à la place de celui-ci.

Fabrication d'articles en carborundum. F. A. J. Fitzgerald, à Niagara Falls. — (Br. anglais 5242, du 20 mars 1900.)

Le carborundum spongieux, tel qu'il sort du four électrique, est réduit à l'état de poudre, mélangé avec une solution de gélatine et moulé en forme de briques, creusets, pierres à moulins, etc. Les objets moulés sont de nouveau chauffés au four électrique.

Préparation de persulfates organiques. A. Lumière et L. Lumière, à Lyon. — (Br. anglais 25152, du 19 décembre 1899.)

Les persulfates des bases organiques peuvent être préparés par les méthodes suivantes : 1° par double décomposition des persulfates inorganiques — persulfates de calcium et de baryum — avec les sulfates des bases organiques ; 2° par l'action de l'acide persulfurique sur les bases organiques.

Préparation de dérivés de la saccharine. A. Lumière et L. Lumière. — (Br. anglais 25151, du 19 décembre 1899.)

On obtient des dérivés de la saccharine — acide orthanhydro-sulfamin-benzoïque : 1° en faisant agir le sel barytique de la saccharine sur le sulfate d'une base organique ; 2° en faisant agir le sel ammonique de la saccharine — sel très soluble — sur le sulfate d'une base organique et laissant cristalliser ; 3° en abandonnant à la cristallisation un mélange de saccharine et d'une base organique dissous dans un dissolvant approprié ; et 4° en faisant dissoudre dans l'eau chaude la saccharine et la base organique (les alcaloïdes ne se prêtent pas à cette réaction) et laissant cristalliser par refroidissement.

Distillation sèche de bois et autres substances organiques solides. M. Weissbein. — Privilège russe 3690, du 28 juillet 1898.)

La distillation sèche est effectuée dans l'atmosphère du gaz incondensable qui se dégage au cours de l'opération. Comme il y a toujours formation de nouvelles quantités de gaz, une partie seulement est ramenée dans les cornues, tandis que le reste est éliminé et sert au chauffage (?).

Enduit réfractaire aux acides pour cuves, etc. R. Panzl et A. Troetzcher, à Waterville, Maine, Etats-Unis. — (Br. anglais 3975, du 1er mars 1900.)

Cet enduit s'obtient en mélangeant du ciment hydraulique ou calciné avec de la chamotte et du quartz ou autre corps contenant de la silice. Le mélange est appliqué sur les vases en couches à chaud.

Masse capillaires pour absorption de liquide ou d'humidité. H. E. Lauren, à Vasa. — (Br. suédois 11959, du 19 septembre 1899.)

Mélange de gypse, de pierre ponce pulvérisée et d'une solution concentrée d'alun, le tout moulé et séché.

Pétrole ozonisé. M. Otto, à Neuilly-sur-Seine. — (Br. anglais 4676, du 12 mars 1900.)

On obtient ce produit en faisant passer de l'air ou de l'oxygène ozonisé dans du pétrole à 15°.

Procédé de préparation simultanée d'alumine, de plâtre, de sulfate de baryte, chlorure de calcium, etc. M. E. Rothberg, à Johnstown Pa. — (Br. américain 657452 et 657453. — 23 novembre 1899. — 4 septembre 1900.)

Pour obtenir ces divers produits M. Rothberg fait subir au sulfate d'alumine une série de traitements dans le dédale desquels nous ne le suivrons pas.

Substance réfractaire pour manchons à incandescence. Gustave Daubenspeck à Londres. — (Br. américain 657235. — 13 avril 1900. — 4 septembre 1900.)

Le tissu déjà recouvert d'un sel de calcium est plongé dans une solution très acide formée d'environ 74 kilogrammes de nitrate d'aluminium, 23 parties de nitrate de magnésium et 3 parties d'acide chlorhydrique, on sèche et brûle, le manchon ainsi obtenu est uniquement formé d'oxydes de calcium, d'aluminium et de magnésium.

Préparation d'oxychlorure de mercure. Rosario Torchia, à New-York. — (Br. américain 657325. — 5 janvier. — 4 septembre 1900.)

On mélange 3 parties d'une solution bouillante saturée (?) d'hydroxyde de potassium et 15 parties de chlorure mercurique puis on évapore à siccité.

Composé de silicium et d'hydrogène. Ampère Electrochemical Co, à East Orange. N. J. — (Br. américain émission nouvelle n° 11888, 12 janvier 1901. — 12 février 1901.)

Ce composé est cristallin, jaune, inexplosible, insoluble de l'eau et dans les acides et décomposé par les alcalis caustiques, c'est une combinaison équimoléculaire d'hydrogène et de silicium.

Obtention de tungstates alcalins. — G. T. Holloway et H. W. Lake, à Londres. — (Br. américain 667705. — 30 décembre 1899. — 12 février 1901.)

Les minerais finement divisés sont mis en contact avec un silicate alcalin fondu, le fer, le manga-

nèse et la chaux des minerais se combinent à la silice et il se forme en même temps des tungstates alcalins.

Procédé de préparation d'acide phosphorique. FRANTZ, P. VAN DENBERGH, à Buffalo, N. Y. — (Br. américain 669271. — 20 avril 1896. — 5 mars 1901.)

Ce procédé consiste à chauffer un mélange de silice et de phosphate naturel, puis à électrolyser de façon à former un silicate et à libérer du phosphore qu'on oxyde et transforme en acide phosphorique.

Production simultanée d'oxyde de zinc et de nitrites. EDEW. D. KENDALL ET FERDINAND F. CIMIOTTI, à New-York — (Br. américain 670201. — 11 octobre 1900. — 19 mars 1901.)

Ce procédé consiste à faire passer un courant électrique dans un électrolyte renfermant un ou plusieurs nitrates en se servant d'une anode en zinc et d'une cathode en charbon.

Appareil pour la préparation de l'anhydride sulfurique au moyen de substances de contact. W. HASENBACH, à Mannheim, représentant VEREIN CHEMISCHER FABRIK. — (Br. américain 670559)

Le texte est accompagné d'un dessin sans lequel la description n'est pas possible.

Nouveau composé de titane. H. SPENCE à MANCHESTER. — (Br. américain 670819. — 3 juin 1899-26.

La substance qui fait l'objet de ce brevet a pour formule $TiO^2{}_2 (SO^3) X^2O$, elle est obtenue en fondant avec un sulfate acide un corps renfermant de l'acide titanique, la masse doit renfermer assez d'acide sulfurique pour que l'acide titanique ne puisse se déposer sous forme insoluble.

Après refroidissement on traite par un solvant, concentre la solution et laisse cristalliser.

Bien qu'il n'en soit rien dit dans le brevet, il est probable que dans la formule ci-dessus X représente un métal alcalin.

Procédé de préparation de fluosiliciures. CARL. ENOCH, à Hambourg. — (Br. américain 672210. — 7 août 1900. — 16 avril 1901).

Les solutions aqueuses renfermant de petites quantités d'acide fluorhydrique sont additionnées de sable afin de former un acide hydrofluosilicique qu'on précipite ensuite à l'état de fluosiliciure de sodium par addition de chlorure de sodium à l'état solide.

Procédé de préparation de cyanures. J. GROSSMAN, à Manchester. — (Br. américain 671479. — 20 juin 1900. — 9 avril 1901).

Ce procédé consiste à faire passer du gaz ammoniac sur un mélange de matières renfermant du carbone et un sulfure alcalin, le tout chauffé de 700 à 800 C. En ajoutant ensuite des sels de fer appropriés on obtient des ferrocyanures.

Procédé de préparation des cyanures alcalins. DEUTSCHE GOLD UND SILBER SCHEIDE ANSTALT, à Francfort. — (Br. américain 673962. — 22 mars. — 14 mai 1901).

On fond dans un creuset un carbonate alcalin avec un flux ou une petite portion de ferrocyanure et à la masse fondue on ajoute le reste du ferrocyanure alcalin.

Procédé de préparations des amides. THOMAS EWAN, à Birmingham et J. PLEGER, à Francfort-s/M. — (Br. américain 674295. — 21 septembre 1900. — 14 mai 1901.)

Ce procédé consiste à faire passer du gaz ammoniac à travers un métal alcalin fondu de façon à ce que dans une heure 6 kilogrammes de métal soient traversés par 1 kilogramme d'ammoniac.

Procédé d'obtention d'oxyde de plomb. AMBROISE G. FELL, à New-York. — (Br. américain 674031. 30 mars 1900. — 14 mai 1901.)

Le sulfure de plomb naturel est pulvérisé, mélangé à une substance réfractaire et chauffé en présence d'un excès d'oxygène de façon à réaliser sa transformation en sulfate On chauffe eusuite un sulfate avec un alcali caustique, de la soude par exemple, on lave pour dissoudre le sulfate de soude formé et dissout l'oxyde de plomb dans une solution alcaline chaude qui, par refroidissement, abandonne l'oxyde de plomb à l'état cristallisé.

Appareil pour la production d'alcali caustique et d'un halogène gazeux. CHARLES E. ACKER, Niagara Falls. — (Br. américain 674691. — 24 avril 1900. — 21 mai 1900.)

Cet appareil se compose succintement d'un four renfermant un électrolyte à l'état de fusion, d'une cathode métallique fusible, d'une anode et d'un conduit permettant à l'électrolyte de s'écouler dans une chambre spéciale où il est soumis à l'action de la vapeur d'eau.

Cet ensemble d'appareils est en fonctionnement dans une usine du Niagara qui produit de la soude caustique et du chlore par le procédé Acker. Ce procédé ne diffère pas sensiblement de son peu fortuné frère aîné le procédé Hulin, basé sur l'électrolyse du sel marin fondu en se servant comme cathode d'une couche de plomb fondu avec lequel le sodium libéré forme un alliage.

Procédé de préparation d'anhydride sulfurique. FARBWERKE autrefois MEISTER, LUCIUS et BRUNING, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 677670. — 18 février 1899. — 2 juillet 1901.)

Ce perfectionnement dans la préparation d'anhydride sulfurique par la méthode de contact consiste à introduire à une extrémité de la chambre un mélange chaud d'anhydride sulfureux et d'oxygène et à un point convenable de la même chambre faire pénétrer un mélange relativement froid de ces mêmes gaz.

Procédé de préparation d'anhydride sulfurique. FARBWERKE autrefois MEISTER-LUCIUS et BRUNINC, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 677692. — 20 avril 1898. — 2 juillet 1901.)

Ce perfectionnement à la méthode de contact consiste à récupérer la chaleur de l'anhydride formé en l'employant à élever la température du mélange d'air et d'anhydride sulfureux se rendant sur la substance de contact.

Procédé de récupération d'acide sulfureux. N. C. Hodgkins et L. H. Sanford, à Augusta Me. — — (Br. américain 678179. — 23 avril 1900. — 9 juillet 1901.

Ce procédé plus spécialement applicable au mélange d'air et d'acide sulfureux qui se trouve dans les appareils servant en traitement de la pulpe de bois ne présente rien d'intéressant, il consiste à réduire la pression dans l'appareil par évacuation d'une partie de la liqueur puis à envoyer les gaz dans cette liqueur refroidie.

Appareil pour la séparation des gaz susceptibles d'être liquéfiés tels que l'oxygène et l'azote. R. Pictet, à New-York. — (Br. américain 677323. — 17 janvier 1900. — 25 juin 1901.)

Cet appareil dont la description ne saurait prendre place ici utilise, pour la séparation des gaz préalablement liquéfiés, leur différence de volatibilité.

CÉRAMIQUE. — VERRES. — COULEURS MINÉRALES

Procédé pour recouvrir de couches réfringentes les images transparentes imitant les tableaux sur verre. Isidore Leroy, à Paris. — (Br. allemand 120719, du 25 avril 1900.)

Les images collées sur verre sont enduites de vernis et sur cette couche de vernis du verre en poudre est répandu peu avant la dessiccation. Cette couche possède des propriétés très réfringentes.

Procédé d'ornementation d'objets plastiques. Fabrique Friedrich Gold Scheider, à Vienne. — (Br. allemand 121341, du 11 novembre 1900.)

Les objets à ornementer sont peints et, après dessication, frottés à plusieurs reprises avec une couleur en poudre humectée d'une solution de plus en plus étendue de sabellack.

Pour obtenir une surface matte, l'objet est finalement frotté avec de l'alcool additionné d'une petite quantité de couleur.

Procédé de préparation de couleur d'aquarelle avec emploi de dichlorhydrine. Fabrique Günther Wagner, à Hanovre. — (Br. allemand 122689, du 27 novembre 1898.)

Pour préparer des couleurs qui sèchent uniformément même en couches minces, on ajoute aux couleurs une solution de dichlorhydrine dans la glycérine et l'alcool.)

Procédé pour obtenir un enduit réflecteur sur le verre des lampes à incandescence. The Improved Electric Glow-Lamp C°, à Londre. — (Br. allemand 122336, du 21 octobre 1899.)

La surface de la lampe est enduite d'un mélange pâteux de silicate alcalin, de silice, de cryolithe et de couleur minérale.

Procédé pour obtenir des dessins irisés mats ou brillants sur objets de verre. Max de Spaun, à Klostermühe, Bohême. — (Br. allemand 122897, du 26 décembre 1898.)

Les objets à ornementer sont exposés, comme à l'ordinaire, aux vapeurs de sels d'étain, de strontium ou de baryum, etc., les parties à iriser en mat ayant été préalablement chauffées avec un fondant de verre coloré par le cuivre, l'or ou les oxydes métalliques. Les parties non recouvertes montrent des surfaces irisées brillantes.

CHAUX. — CIMENTS. — MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

Procédé de fabrication de Stuck. Bonner Farnenfabrik Dr Rudolf Meyer, à Bonn. — (Br. allemand 121765, du 5 janvier 1900.)

Ce procédé est un perfectionnement apporté au brevet 119492 qui a pour objet la fabrication de Stuck au moyen d'un mélange de craie, de fécule de pomme de terre, de chaux éteinte, de matériaux textiles et d'huiles non saponifiables. Le perfectionnement consiste à traiter la masse, après la cuisson, par la caséine.

Procédé pour obtenir une argile à modeler qui reste pendant longtemps plastique. Wilhelm Knabe, à Warstein. — (Br. allemand 121766, du 15 mai 1900.)

L'argile à modeler, additionnée comme à l'ordinaire de térébenthine, de glycérine, etc., est en outre traitée par de la vaseline ou des résidus de pétrole riches en vaseline.

Procédé de fabrication d'un mélange de matières premières faciles à moudre pour la préparation de ciment Portland. Waldemar Kjeldsen, à Beckum-Ennigerloh. — (Br. allemand 121896, du 18 juin 1899.)

Les matériaux humides sont traités par une petite quantité de chaux vive qui fixe l'eau et rend les matériaux propres à être moulus.

Procédé de fabrication de pierres artificielles. Thomas Mathieson Thom, à Wood Green, Middlesex, et Albert-Charles Oaks, à Londres. — (Br. allemand 122023, du 10 août 1900.)

Les pierres artificielles faites avec de la chaux vive et différents matériaux sont durcies par l'action de l'acide carbonique sous pression. L'acide carbonique est amené à une pression qui augmente graduellement de façon à ce que la température du mélange se maintienne continuellement à environ 32°.

Procédé de fabrication de ciment de Portland brun. Sally Wormser, à Oppeln. — (Br. allemand 122300, du 2 juin 1900.)

On obtient un ciment brun en ajoutant aux matières premières du chlorure de chaux avant la calcination. Si les matières premières ne renferment que peu de fer, on y ajoute une petite quantité d'oxyde de fer.

Procédé pour éteindre à sec la chaux vive. W. Olschewsky, à Berlin. — (Br. allemand 120113, du 31 janvier 1899 ; addition au brevet 109555, du 26 novembre 1898.)

Le procédé consiste à ajouter du sable humide à la chaux vive.

CELLULOSE. — PAPETERIE

Procédé de préparation d'un dérivé acétylé de la cellulose. Léonhard Lederer, à Sulzbach. — (Br. allemand 120713, du 18 août 1900 ; addition au brevet 118538, du 19 août 1899.)

La nature du produit obtenu en faisant agir l'anhydride acétique sur l'hydrocellulose, en présence d'acide sulfurique, varie avec la température à laquelle s'effectue la réaction. Lorsqu'on acétyle la cellulose à une température élevée, la solution du produit de la réaction dans le chloroforme laisse déposer des pellicules et des lamelles dures et vitreuses. Par contre, si l'on opère à la température ordinaire, les pellicules sont élastiques et très résistantes. Pour obtenir un produit ayant ces derniers caractères, il convient d'opérer à une température inférieure à 30°, le cas échéant, en présence d'un solvant indifférent, par exemple, en présence de chloroforme.

Procédé de fabrication de produits de cellulose solides et brillants. M. Fremery et J. Urban, à Oberbruch. — (Br. allemand 121429, du 10 mars 1899.)

Les fils et les pellicules de cellulose gélatineux obtenus en précipitant par un acide la solution de cellulose dans l'oxyde de cuivre ammoniacal, le chlorure de zinc ammoniacal, etc., sont enroulés sur des rouleaux cylindriques de fort diamètre et séchés à une température qui ne dépasse pas 40°. La dessiccation peut être favorisée par le vide ou un courant d'air.

Procédé de production de papier imperméable pour dessous de tapisserie. Wilhelm Antony, à Trèves-s/Moselle. — (Br. allemand 121865, du 10 juillet 1900.)

Le papier à imperméabiliser est enduit d'une solution de caoutchouc dans la benzine lourde et ensuite d'une solution camphrée de collodion.

Procédé pour rendre la laine plus douce au toucher. G. Florin et H. Lagache, à Roubaix. — (Br. américain 671760. — 2 mai 1899. — 9 avril 1901.)

La laine et les étoffes de laine, qui ont perdu leur douceur à la suite d'un traitement au chlore ou d'une halogénisation quelconque sont traitées par un alcali de façon à neutraliser exactement leur acidité, puis on les plonge dans une solution aqueuse renfermant un sel de métal tétravalent et finalement expose à l'air pour plusieurs heures.

Procédé de préparation d'une solution de cellulose destinée à la fabrication de fils. Bronnert, Fremery et Urban à Dremman, Allemagne. — (Br. américain 672350. — 2 février. — 16 avril 1901.)

La cellulose est dissoute dans une solution aqueuse amenée à une température de — 5° à + 5° C., renfermant 16 à 18 % d'ammoniaque et saturée de carbonate de cuivre.

Procédé pour l'obtention d'une solution cupro-ammoniacale de cellulose. R. Langhans, à Berlin. — (Br. américain 672946.

Ce procédé consiste à dissoudre de la cellulose préalablement traitée par une solution alcaline dans une solution cupro-ammoniacale renfermant un excès d'hydroxyde cuprique.

Procédé de blanchiment. Charles F. Cross et G. A. Parkes, à Londres. — (Br. américain 674759. — 19 février 1900. — 21 mai 1901.)

Ce procédé consiste à imprégner et saturer les fibres végétales d'une solution de savon, de silicate, de soude caustique, d'huile et d'eau, puis de les exposer à l'action de la vapeur.

Mélange pour laver et blanchir. F. L. Bartelt, à Brislington. — (Br. américain 674593. — 29 octobre 1900. — 21 mai 1901.)

Ce mélange est formé d'une solution de zinc dans un alcali caustique, addtionnée d'un silicate alcalin.

Procédé de production d'une matière pour recouvrir le plancher ou pour usages analogues. A. Mayke et Fabrique, M. Langheinrich, à Cottbus. — (Br. allemand 122064, du 23 novembre 1898.)

Cette matière est préparée au moyen de laine de bois obtenues en déchirant à la machine à déchirer des blocs de bois faits avec de la sciure ou farine de bois comprimée. Cette laine de bois est imbibée d'huile de lin additionnée de chaux, la masse est soumis à l'action de l'air, de la lumière et de la chaleur pour oxyder l'huile de lin en linoxyne, étendue sur un tissu, le tout est comprimé et séché.

Procédé de fabrication de produits de cellulose solides et brillants. M. Fremery et J. Urban, à Oberbruch. — (Br. allemand 121430, du 13 août 1899, addition au brevet 121429, du 10 mars 1899.)

Le procédé décrit dans le brevet 121429 est modifié comme suit : Les fils ou pellicules de cellulose enroulés sur des rouleaux sont d'abord exposés, au contact de l'eau (liquide ou à l'état de vapeur), à une température de 70° à 100°, ce qui aurait pour résultat de rendre plus faible l'affinité de la cellulose pour l'eau et de faciliter la dessiccation ultérieure du produit.

Cartons composés de plusieurs couches. August. Wilhelm Andernach, à Benel s/R. — (Br. allemand 121436, du 6 mai 1899.)

Les cartons goudronnés ou asphaltés sont recouverts de papiers clairs imbibés d'un mélange de résine et d'huile de lin. Ces cartons peuvent être peints en couleurs vives.

Procédé de préparation de celluloïde. G. H. Benjamin, New-York N. J. — (Br. américain 677012, 15 novembre 1899. — 25 juin 1901.)

Ce procédé consiste à amener à une bonne température la pyroxyline et le camphre, puis à pulvériser et mélanger intimement ces deux produits sur lesquels on verse alors le dissolvant en élevant la température.

Procédé d'obtention d'hydrocellulose. M. Althausse, représentant Fabrik chemische Preparate, à Hambourg. — (Br. américain 679203. — 27 août 1900. — 23 juillet 1901.)

Dans ce procédé, la cellulose est chauffée en présence d'acide chlorhydrique à une température de 60 à 70° C., et le mélange additionné de chlorate de potassium ajouté par petites quantités de façon à éviter la formation d'oxycellulose.

Procédé d'obtention d'hydrocellulose. M. Althausse, représentant Fabrik chemische Preparate, à Hambourg. — (Br. américain 679204, 27 août 1900. — 23 juillet 1901.)

Ce procédé consiste à traiter la cellulose par de l'acide acétique renfermant du chlore libre, puis à chauffer, en agitant, vers 60-70° C.

AMIDON. — SUCRE. — GOMME

Procédé de production de glucose au moyen de mucédinées et de moisissures. Léon Calmette, à Lille. — (Br. allemand 120835, du 6 juillet 1900.)

Les matières premières amylacées — riz, maïs — sont soumises à la cuisson avec de l'eau et une petite quantité d'acide chlorhydrique à une température qui va de 100 à 120° et neutralisées par la soude. La solution obtenue contient du dextrose, de la dextrine et du maltose. Pour transformer la dextrine et la maltose en glucose, le liquide est stérilisé, refroidi à la température de 35 à 38°, additionné d'une culture pure de mucédinées — genres aspergillus — abandonné pendant 24 heures à cette température et ensuite refroidi aussi rapidement que possible à 10°. Cet abaissement de température arrête le développement des mucédinées. Les cellules de celles-ci fournissent alors des diastases qui transformen la dextrine et la maltose en glucose.

Procédé de transformation de fibres de bois en glucose. Alexandre Classen, à Aix-la-Chapelle. — (Br. allemand 121869, du 17 octobre 1900.)

Des copeaux de bois humides sont soumis, dans des tambours tournants, doublés de plomb, à l'action des vapeurs d'anhydride sulfurique, ou à celle d'un mélange de celui-ci et d'anhydride sulfureux. Les tambours sont chauffés à la température de 30° à 40°. Les produits obtenus sont ensuite transformés, d'après le procédé décrit dans le brevet 111868, en glucose ou alcool.

Procédé de fabrication d'une colle au moyen de cosses de betteraves désaccharifiées. Chemische fabrik Bettenhausen Marquart et Schulz, à Bettenhausen-Cassel. — (Br. allemand 121422, du 4 mai 1899.)

Les cosses désaccharifiées sont chauffées avec de l'eau et de l'acide phosphorique pour transformer l'acide métaarabinique en acide arabinique.

Procédé de fabrication d'une colle au moyen de cosses de betterave désaccharifiées. Chemische fabrik Bettenhausen Marquart et Schulz, à Bettenhausen-Cassel. — (Br. allemand 122048 du 24 février 1900 ; addition au brevet 121422, du 4 mai 1899.)

Pour transformer l'acide métaarabinique en acide arabinique soluble et pouvant être employé comme colle, on traite les cosses par des acides organiques et des phénols en solution aqueuse ou par des oxalates acides, ou par l'acide tartrique, ou encore par l'acide phosphorique.

Procédé d'utilisation des lessives résiduaires brunes provenant de la désaccharification des mélasses. Edouard Besemfelder, à Charlottenburg. — (Br. allemand 121222, du 9 février 1900 ; addition au brevet 118795, du 11 juin 1899.)

Les lessives brunes contenant des résidus de strontiane sont additionnées de craie, de dolomie, de chaux, etc , et de charbon et conduites dans le générateur à gaz d'eau. Le résidu de combustion est épuisé par l'eau et fournit de l'alcali caustique et de la strontiane.

SUCRE. — AMIDON

Préparation de dextrine, de glucose, etc. C. M. Higgins, à New-York. — (Br. anglais 1885, du 30 janvier 1900.)

Pour préparer des pâtes de dextrine, du glucose, etc., avec du maïs ou une autre matière amylacée, on traite ces substances par de l'eau et un agent de digestion à une température située juste au-dessous du point de gélatinisation. On laisse ensuite la température monter, on neutralise et on introduit le liquide dans des cruches dans lesquelles il se prend en une masse semi-solide. Le même procédé peut être employé pour la fabrication du glucose.

Procédé destiné à faciliter la cristallisation du sucre. E. Delafond, à la Nouvelle Orléans. — (Br. américain 675938. — 20 décembre 1899. — 11 juin 1901.)

Ce procédé consiste à soumettre les sirops ou jus sirupeux à l'action de l'acide carbonique sous pression.

Les sirops peuvent être agités de façon à opérer la cristallisation en mouvement.

Epuration et stérilisation du lait. C. F. FICHSTADT, à Göteborg. — (Br. Suédois 12084, du 28 juillet 1899.)

Le lait est chauffé à 65°, mélangé avec du charbon pulvérisé et le mélange est soumis à l'action de l'appareil centrifuge pour séparer le charbon.

Concentration des solutions d'albumine. A. GÜRBER, à Würzburg. — (Br. anglais 1517, du 24 janvier 1900.)

Le procédé consiste à congeler et à laisser fondre alternativement les solutions d'albumine.

PRODUITS ALIMENTAIRES. — BOISSONS. — LEUR CONSERVATION

Procédé de préparation d'un lait spécialement approprié à l'alimentation des enfants. Alfred SCHLEISSNER, à Rudersdorf, Halle. — (Br. allemand 121230, du 26 mai 1900.)

On sait que le lait de vache renferme beaucoup plus d'éthers d'acides gras volatils que le lait maternel. Pour parer à cet inconvénient, l'inventeur remplace par l'huile de foie de morue, qui contient très peu de ces éthers la graisse naturelle du lait de vache. A cet effet, le lait, dégraissé au moyen d'un appareil centrifuge, est émulsionné avec de l'huile de foie de morue.

Procédé de fabrication d'une farine de blé purifiable, assimilable et se conservant bien. Octave AVEDYK, à Bruxelles. — (Br. allemand 121175, du 8 décembre 1899.)

Le blé est trempé dans de l'eau tiède et concassé aussi finement que possible. Le produit obtenu est transformé en une pâte suffisamment ferme pour pouvoir être convertie, au moyen de rouleaux, en feuilles minces, lesquelles sont découpées en petits morceaux. Ceux-ci sont séchés et moulus.

Procédé de fabrication d'un extrait, dont la saveur ressemble à celle de l'extrait de viande, au moyen de levûre de bière, de levûre pressée ou de levûre de vin sans fermentation spontanée. Louis AUBRY et la WISSENSCHAFTLICHE STATION FÜR BRAUEREI, à Munich. — (Br. allemand 120346, du 21 mai 1899.)

La levûre tamisée et, le cas échéant, traitée par le carbonate d'ammoniaque pour lui enlever la saveur amère, est pressée à siccité apparente. Elle renferme alors de 70 à 75 % d'eau. Mélangée intimement avec 5 à 10 % de chlorure de sodium ou autres sels qui ne favorisent pas la fermentation (chlorures), la levûre pressée se liquéfie aussitôt. Il y a exosmose d'eau et de matières protéiques et endosmose de sel marin qui dissout certaines matières albuminoïdes contenues dans les cellules.

Le produit obtenu est rapidement chauffé, et le liquide exprimé est évaporé jusqu'à formation d'une croûte saline à la surface. On laisse reposer et on filtre l'extrait. Le résidu contenant de l'albumine coagulée et des débris de cellules peut être employé comme fourrage.

Procédé de fabrication d'une farine de poisson exempte d'odeur et de saveur. Julius SCHAEFFER, à Bonn. — (Br. allemand 121317, du 17 novembre 1899.)

Les poissons humides sont chauffés sous pression, la masse obtenue est séchée et moulue. Pour éliminer les graisses, la gélatine et les matières minérales, la farine est soumise à la cuisson avec de l'alcool contenant de l'acide citrique ou de l'acide chlorhydrique, le produit est séché et moulu de nouveau.

Procédé de lavage de la levûre à l'acide acétique étendue, en vue de préparer des produits alimentaires. Jean POETERS, à Schaerbeck, près Bruxelles. — (Br. allemand 121579, du 17 novembre 1897.)

Lorsqu'on veut utiliser la levure de bière pour la fabrication de produits alimentaires, il est nécessaire de la laver pour éliminer les substances qui lui donnent une saveur amère. Le lavage de la levure avec de l'acide acétique étendu donnerait, à ce point de vue, d'excellents résultats.

Procédé de purification de matières albuminoïdes. EIWEISS UND FLEISCH-EXTRACT Cie, à Altona. — (Br. allemand 121688, du 25 juin 1899. Addition au brevet 120112, du 30 octobre 1898.)

A la place de l'alcool éthylique employé dans le procédé décrit dans le brevet principal, on peut se servir d'alcool méthylique ou d'acétone ou d'un mélange de ces deux liquides. On peut aussi abréger la durée de la réaction en augmentant la pression dans l'appareil au moyen d'un gaz inerte comprimé.

Procédé de fabrication d'un beurre de conserve avec emploi du mélange d'acides gras extraits du beurre. Max POPPE, à Bielefeld. — (Br. allemand 121657, du 8 juin 1900.)

Le beurre préparé, extrait du lait de vache, est saponifié, le savon est décomposé par un acide minéral étendu et soumis à la distillation pour séparer les acides gras volatils. Ces acides sont ajoutés à du beurre préparé avec de la crème stérilisée et donneraient à celui-ci l'odeur et la saveur du beurre non stérilisé.

Procédé de fabrication de fromages bariolés. Carl STIER, à Wreschen. — (Br. allemand 122139, du 17 mars 1900.)

Le lait versé dans des récipients séparés est diversement coloré et épaissi. Les masses colorées sont mélangées dans des proportions voulues et traitées ensuite comme à l'ordinaire.

Procédé de fabrication d'un produit ou d'une farine alimentaire au moyen de lait maigre, avec emploi éventuel de jaunes d'œuf et d'hydrates de carbone. FRIEDRICH JOS. DE MEHRING, à Halle. — (Br. allemand 121907, du 28 septembre 1899.)

Le procédé consiste à faire évaporer à siccité un mélange de lait maigre et de jaunes d'œuf. Le produit peut être additionné d'hydrate de carbone.

Procédé de fabrication d'un produit à base de chocolat et de lait. Franz ABELS, à Krefeld. — (Br. allemand 122069, du 28 janvier 1900.)

Le cacao est mélangé avec du lait et du sucre, broyé à la machine et séché dans le vide.

Procédé de transformation de la gélatine en un produit alimentaire soluble et ne se gélatinisant pas. BRAT, à Rummelsburg, près Berlin. — (Br. allemand 121997, du 6 juin 1900.)

La gélatine est chauffée avec de l'eau et des acides ou des alcalis en petite quantité pendant plusieurs heures à une température qui ne dépasse pas 100°, la solution obtenue est neutralisée et, après élimination des sels formés, évaporée à siccité.

Procédé d'extraction du protoplasma des levûres. FORCE, SOCIÉTÉ ANONYME, à Anvers. — (Br. allemand 122168, du 1er septembre 1900.)

La levûre est traitée à basse température par la gomme arabique, le chlorure de sodium, le carbonate de soude ou tout autre sel qui liquéfie la levûre, et le mélange en fermentation est additionné de temps à autre de levûre fraîche.

Procédé de traitement des pommes de terre par l'anhydride sulfureux. Isadore CENTENNIAL FREUND, à Londres. — (Br. allemand 122716, du 12 juillet 1900.)

Les pommes de terre sont traitées par l'anhydride sulfureux refroidi. C'est le refroidissement de l'anhydride sulfureux qui empêche la transformation de l'amidon en sucre (?)

Procédé de fabrication d'albumine incolore. WILHELM HOLTSCHMIDT, à Bonn. — (Br. allemand 121530, du 16 septembre 1899; addition au br. 114412 du 14 janvier 1899.)

A la place du sang, on peut employer pour la fabrication de l'albumine, d'après le procédé décrit dans le principal brevet, des liquides d'origine végétale ou animale qui contiennent des albumines précipitables (mélasse, lait).

Procédé de fabrication d'albumine et de peptone exempte de matières minérales. CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN, ACTIEN-GESELLSCHAFT, à Radebeul, près Dresde. — (Br. allemand 122167, du 8 août 1900.)

Les solutions de peptone brutes sont saturées de sulfate d'ammoniaque, de sulfate de zinc ou d'un autre sel qui précipite la peptone, et, au moyen d'acide sulfurique et de sels ferriques, les derniers restes des albumines sont éliminés. Dans la portion filtrée, les sels ferriques précipitent, après neutralisation de l'acide, un dérivé de peptone et de fer. On sépare ce dérivé par le filtre, on le lave par une solution saturée de sulfate d'ammoniaque et on le délaie dans l'eau en présence d'une petite quantité d'ammoniaque. Au moyen de baryte caustique, on élimine le fer et l'acide sulfurique, et de la portion filtrée, on élimine la baryte en excès au moyen d'un courant d'acide carbonique. La portion filtrée est évaporée dans le vide, le résidu est dissous dans l'acide acétique étendu et précipité par l'alcool.

Procédé d'obtention de caséine de lait à l'état sec et poreux. John-Augustus JUST, à Syracuse, New-York. — (Br. allemand 122458, du 15 octobre 1899.)

Une solution alcaline de caséine est étendue en couches minces sur une surface métallique unie, chauffée à la température de 100 à 105°.

L'eau s'évapore presque instantanément et les pellicules de caséine sont enlevées à l'aide d'un couteau ou d'une brosse.

Procédé de fabrication d'un extrait de viande fournissant un bouillon clair. LEBBIN, à Berlin. — (Br. allemand 122459, du 21 janvier 1900.)

La couleur brune des extraits de viande et des bouillons qu'ils fournissent est due à des produits de décomposition résultant de l'action des sels de fer contenus dans les jus de viande sur l'albumine et la gélatine.

Le nouveau procédé s'attache à éliminer les sels ferriques en alcalinisant passagèrement l'extrait obtenu comme à l'ordinaire. Sous l'action de l'alcali, le fer se précipite à l'état de phosphate. On sépare celui-ci par le filtre et on neutralise l'extrait filtré par la quantité nécessaire d'un acide.

Procédé pour enlever la saveur amère aux lupins et pour extraire de ceux-ci des albumines exemptes de matières amères. TROPON-GESELLSCHAFT, à Bonn. — (Br. allemand 122690, du 29 mars 1899.)

Les lupins sont d'abord dégraissés au moyen d'un dissolvant additionné d'un acide ou d'un alcali volatil, le résidu est repris par l'eau, bouilli, et de la solution obtenue, l'albumine est précipitée par un acide ou un alcali. La solution qui renferme toutes les substances amères des lupins est décantée, et le dépôt est lavé, pressé et séché.

Procédé pour conserver les œufs. C. UTESCHER, à Hambourg. — (Br. allemand 122388, du 6 octobre 1900.)

Les œufs sont enduits d'huile de paraffine avant d'être plongés dans le liquide dans lequel ils sont conservés (eau de chaux).

Procédé pour conserver la viande, les fruits, etc. Ernest RÜPING et Wilhelm LANWER, à Hambourg. — (Br. allemand 120786, du 6 juin 1899.)

Les produits à conserver sont pourvus d'une enveloppe résistante qui les protège contre l'infection, l'influence de la chaleur, etc. Cette enveloppe s'obtient en plongeant les produits stérilisés dans une solution bouillante de gélatine et de dextrine, durcissant l'enveloppe dans une solution à 5 % de formaline et faisant sécher à la température de 30 à 40°.

Procédé de distillation du bois pour la production de charbon de bois et récupération des sous-produits. C. W. BILFINGER, à Savannah. J. — (Br. américain 674491, du 21 mai 1991.)

Ce procédé n'est en somme qu'une distillation fractionnée, avec chauffage graduel de la chambre où s'effectue la carbonisation.

Purification électrolytique de l'alcool brut. J. H. Lavollay et J. E. Bourgoin, à Paris. — (Br. américain 674780. — 8 juin 1900. — 21 mai 1901.)

Ce procédé consiste à faire passer un courant électrique dans de l'alcool tenant en suspension un manganate alcalino-terreux.

Appareil pour la distillation du bois. G. O. Gilmer, à la Nouvelle Orléans. — (Br. américain 677204. — 18 août 1900. — 25 juin 1900.)

La description de ce système de cornue ne serait intelligible qu'avec le croquis qui accompagne le brevet.

ALCOOL. — VINAIGRE

Epuration de l'esprit de vin. Selivanovsky (Privilège russe 4145, du 10 mai 1899.)

L'alcool à purifier est mélangé avec de la terre réfractaire préalablement bouillie avec de l'eau. Après décantation, l'alcool est filtré sur du sable, chauffé à une température qui ne dépasse pas 60° avec de l'albumine de blanc d'œuf, décanté, rectifié et finalement traité par du charbon.

Fabrication de vinaigre avec les moûts employés pour la fabrication de levùre. A. Jörgensen et G. Olsen, à Frederiksberg. — (Br. danois 3852, du 8 février 1900.)

La faible teneur en alcool des moûts en question favorise le développement de champignons qui donnent au vinaigre un mauvais goût — mycoderma, saccharomyces, anomalus, etc. Le nouveau procédé consiste à intercaler entre le récipient contenant le moût et le tonneau contenant des copeaux, un troisième récipient dans lequel la culture de bactéries se développe suffisamment pour résister à l'action des ferments nuisibles.

POUDRES. — EXPLOSIFS

Poudre sans fumée. G. A Aschan, à Hangö. — (Br. suédois 11964, du 6 décembre 1899.)

On soumet à la nitration, au moyen d'un mélange refroidi de 3 parties en poids d'acide sulfurique et 1 partie en poids d'acide nitrique très concentré, du bois de hêtre ou de bouleau finement divisé, on traite la masse par une lessive de soude, on fait sécher et on oxyde au moyen de bichromate, de permanganate, etc.

Préparation d'explosifs. J. Roos et W. D. Cairney, à Glasgow. — (Br. anglais 23442, du 24 novembre 1899.)

On obtient un explosif de sûreté en chauffant un mélange de 87 parties de chromate de potasse granulé, de 3 parties de charbon de bois, de 7 parties de paraffine et de 3 parties de vaseline. Un autre explosif s'obtient avec les mêmes substances dans les proportions respectives de 75 : 6 : 9 : 4, une addition de 6 parties d'oxyde de manganèse noir.

Préparation d'explosifs nitrés. W. D. Horland, à Londres. — (Br. anglais 4593, du 10 mars 1900.)

On règle les propriétés physiques des explosifs nitrés en les traitant par une émulsion d'alcool dénaturé, d'acétone, de camphre et de paraffine liquide ou de benzoline dans la proportion de 1 000 : 10 : 5 : 5. Le dissolvant est éliminé par l'action d'un courant d'air chaud et humide.

Nouvel explosif. Adam C. Girard, à Paris. — (Br. américain 663166. — 3 février. — 4 décembre 1900.)

On solidifie une huile en y dissolvant un savon approprié, puis on chauffe et ajoute une certaine quantité de chlorate et de nitronaphtalène.

Procédé pour augmenter la stabilité de la nitrocellulose. A. Luck, Dartford et C. F. Cross, à Londres. — (Br. américain 665792. — 6 février 1900. — 8 janvier 1901.)

On ajoute à la nitrocellulose assez d'une solution de chlorure de zinc pour obtenir un mélange crémeux, on fait ensuite digérer à une température de 80 à 100° C et lave.

Procédé de préparation de l'acide picrique au moyen de l'aniline. Westfalisch-Anhaltische Sprengstoff Aktiengesellschaft, à Berlin. — (Br. américain 666627.— 28 septembre 1900. — 22 janvier 1901.)

L'aniline est transformée en acide sulfanilique par traitement à l'acide sulfurique, on diazote et traite par l'acide nitrique l'acide diazobenzènesulfonique.

Procédé de préparation des picrates. A. C. Girard, à Paris.— (Br. américain 669030.— 3 février 1900. — 26 février 1901.)

On dissout de l'acide picrique dans une huile grasse, ajoute une base, puis sépare l'huile par un dissolvant volatil approprié.

Nouvel explosif. J. E. Blomen et H. C. Aspinwall, à Pompton Township N. J. — (Br. américain 674291. — 27 juin 1900. — 14 mai 1901.)

Cet explosif consiste en un mélange de cellulose et d'un hydrocarbure dont on effectue la nitration simultanément.

Procédé d'obtention d'explosifs. J. E. Blomen et H. C. Aspinwall, à Pompton Township N. J. — (Br. américain 676292. — 27 juin 1900. — 14 mai 1901.)

Ce procédé consiste à sulfoner un hydrocarbure hydroxylé tel que le phénol, puis à nitrer partiellement le sulfophénol obtenu, ajouter du naphtalène, nitrer de nouveau, purifier le produit, puis y mélanger des substances oxygénées et enfin pulvériser convenablement.

PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL ET DIVERS

Procédé de fabrication d'éthers, d'alcools secondaires et d'acides carboniques. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 120863, du 4 juin 1899; addition au br. 114396, du 2 avril 1899.)

Les uréthanes décrits dans le br. 114396 peuvent aussi être obtenus en traitant les éthers chlorocarboniques des alcools secondaires correspondants par l'ammoniaque, ou en faisant agir l'urée chlorée sur les alcools secondaires.

Procédé de fabrication d'éthers, d'alcools secondaires et d'acides carboniques. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 120864, du 19 septembre 1899; addition au br. 114396, du 2 avril 1899.)

Les uréthanes décrits dans le brevet principal peuvent encore être obtenus en faisant agir le chlorure de cyanogène ou l'acide cyanique sur les alcools correspondants ou en traitant les éthers carboniques neutres des alcools par l'ammoniaque.

Procédé de fabrication d'éthers, d'alcools secondaires et d'acides carboniques. FARBENFABRIKEN VORM. MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Hœchst s/M. — (Br. allemand 122096, du 31 janvier 1900; addition au br. 114396, du 2 avril 1899.)

D'après le procédé décrit dans le principal brevet, les éthers carboniques s'obtiennent en faisant agir l'ammoniaque sur les éthers carboniques neutres des alcools secondaires. On peut remplacer avec avantage les éthers carboniques neutres par des éthers carboniques mixtes répondant à la formule :

$$CO\begin{matrix}\diagup OR \\ \diagdown OR_1\end{matrix}$$

(où R est le radical d'un alcool secondaire et R_1 le radical de n'importe quel autre alcool dont le nombre d'atomes de carbone est inférieur à celui de R_1). Il se forme, d'un côté, l'uréthane correspondant au radical alcoolique à poids moléculaires plus élevé, d'autre côté, l'alcool correspondant au radical à poids moléculaires moins élevé. Avec le méthypropylcarbinol par exemple, on a :

$$\begin{matrix} & & C^2H^5.\,O\diagdown & & \\ CH^3\diagdown & & & CO + AzH^3 \\ & CH.\,O\diagup & & \\ C^3H^7\diagup & & & \end{matrix} = \begin{matrix} CH^3\diagdown \\ C^3H^7\diagup \end{matrix} CH.\,O.\,CO.\,AzH^2 + C^2H^5.\,OH$$

(Méthylpropylcarbinol uréthane)

Pour obtenir les carbonates mixtes, on fait agir les alcools secondaires sur les éthers chlorocarbonés dont les radicaux alcooliques contiennent moins d'atomes de carbone que les alcools secondaires correspondants.

Procédé de préparation de xanthines-(9)-alkylées. C. F. BÖHRINGER et Fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand 120437, du 6 juin 1900.)

La xanthine [dioxy-2-6-purine] peut exister sous deux formes tautomères.

$$\text{I}\quad \begin{matrix} & HAz - CO & & \\ \diagup & & | & \\ OC & & C - AzH & \\ & & & > CH \\ \diagdown & & \| & \\ & HAz - C - Az & & \end{matrix} \qquad \text{et} \qquad \text{II}\quad \begin{matrix} & HAz - CO & & \\ \diagup & & | & \\ OC & & C - Az & \\ & & & > CH \\ \diagdown & & \| & \\ & HAz - C - AzH & & \end{matrix}$$

Toutes les dioxypurines (2,6) connues jusqu'à présent — hétéroxanthine, théophylline, théobromine, paraxanthine, caféine — dérivent de la formule I; mais on ne connaissait pas encore les dérivés de la dioxyxanthine répondant à la formule II. Les inventeurs ont trouvé un procédé qui permet de préparer des dérivés de la xanthine alkylées à l'atome (9), c'est-à-dire des dérivés de la seconde modification de la dioxyxanthine.

L'uramile se condense facilement avec les sulfocyanures en formant des acides thiopseudouriques alkylés :

$$\begin{matrix} & HAz - CO & \\ \diagup & & | \\ OC & & HC - AzH^2 \\ \diagdown & & | \\ & HAz - CO & \end{matrix} + CSAzR = \begin{matrix} & HAz - CO & \\ \diagup & & | \\ OC & & HC - AzH - CSAzHR \\ \diagdown & & | \\ & HAz - CO & \end{matrix}$$

En perdant de l'eau, ces acides thiopseudouriques se transforment en acides thiouriques ou dioxythiopurines. Ces dernières peuvent facilement être converties en xanthines-(9)-alxylées par l'action de l'acide nitreux.

Procédé de fabrication d'un produit soluble contenant de la caféine et de la quinine. SCHRÖDER et KRAMER, à Hambourg. — (Br. allemand 120925, du 19 octobre 1899; addition au br. 106496, du 6 mars 1898.)

Les précautions indiquées dans le principal brevet en ce qui concerne la température et le choix du dissolvant sont inutiles. Les inventeurs ont constaté en outre qu'il était possible de combiner la caféine au chlorhydrate de quinine avec formation d'un produit soluble sans employer d'autre dissolvant que l'eau. A cet effet, les deux alcaloïdes sont fondus ensemble avec soin. Le produit obtenu possède toutes les propriétés assignées au produit décrit dans le brevet 106496.

Procédé de préparation de composés d'argent solides, alcalins et ne coagulant pas l'albumine. Chemische Fabrik auf Actien (vorm. Schering), à Berlin. — (Br. allemand 120689, du 3 juin 1900 ; addition au br. 74634, du 25 avril 1893.)

Les sels d'argent réduits en poudre ou dissous dans une quantité aussi petite que possible d'alcool ou d'eau, sont traités par des bases organiques, éthylène diamine, etc., séchées avec soin. Le composé formé est ensuite isolé en précipitant le liquide par l'alcool ou évaporant dans le vide.

Pour la préparation de ce composé d'argent, on peut employer aussi bien les sels d'argent à acides minéraux que les sels à acides organiques.

Procédé de préparation de l'anhydride phénoxyacétique. Chemische Fabrik auf Action (vorm. Schering), à Berlin. — (Br. allemand 120772, du 10 juin 1900.)

On obtient l'anhydride phénoxyacétique $C^6H^5. O. CH^2. CO. O. CO. CH^2. O. C^6H^5$ en traitant les phénoxyacétates par l'oxychlorure de phosphore.

Procédé de préparation de composés insipides de brome, de tannin et d'albumine. Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, à Berlin. — (Br. allemand 120623, du 29 juillet 1900 ; addition au br. 116645, du 17 janvier 1900.)

Les solutions de brome et de tannin sont ajoutées, non pas à une solution de gélatine comme dans le br. 116645, mais à une solution d'albumine.

Procédé de préparation de sels solubles. Ichthyol Gesellschaft, à Hambourg. — (Br. américain 671135. — 21 juillet 1899. — 2 avril 1901.)

Dans ce brevet, dont la nouveauté nous échappe, on revendique le procédé qui conduit à l'obtention d'un sel soluble et consistant à traiter un acide sulfoné par une base.

L'acide sulfoné est obtenu en traitant par l'acide sulfurique un carbure sulfuré. Cet acide est ensuite oxydé.

Procédé de préparation de la paraxanthine. F. Böhringer et fils à Waldhof. — (Br. américain 660744. — 16 avril 1898. — 30 octobre 1900.)

Ce procédé consiste à traiter une caféine par une quantité suffisante d'un dérivé halogéné du phosphore pour obtenir un dérivé différant de la caféine en ce qu'un atome d'halogène est lié au C dans la position 8 et un H du groupe méthyle lié à Az dans la position 3 est remplacé par un atome d'halogène. Ce dérivé est ensuite soumis à l'action de la vapeur d'eau.

La chloroparaxanthine ou 1-7 diméthyl 8 chloroxanthine fond aux environs de 281° C., elle cristallise sous forme de fines aiguilles incolores, donnant la réaction de la murexide avec l'eau de chlore ou l'acide nitrique. Elle est facilement soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, et assez soluble à chaud dans l'alcool et les alcalis étendus.

Traitée par les réducteurs elle est transformée en paraxanthine.

Préparation d'un dérivé ammoniacal de la saccharine. Léon Cerf, à Lyon. — (Br. américain 668164. — 19 décembre 1899. — 19 février 1901.)

On fait passer du gaz ammoniac dans de l'eau tenant en suspension l'acide orthoanhydrosulfamine benzoïque, puis on concentre en évaporant à une température inférieure à 100° C.

Nucléine ferrugineuse. Fabriques chimiques, à Bâle.— (Br. américain 668460.— 10 septembre 1900 — 19 février 1901.)

On cultive de la levûre de bière dans un milieu renfermant du fer. La levûre obtenue est soumise à un traitement peu compréhensible dans le texte du brevet. Le produit obtenu est une poudre jaune brun, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, partiellement soluble dans une solution de carbonate alcalin et soluble dans les alcalis caustiques. Elle renferme du phosphore et de 1 à 1,4 $^0/_0$ de fer en combinaison organique stable.

Procédé de préparation d'homologues de la xanthine. C F. Bœhringer et fils, à Waldhof. — (Br. américain 667381. — 18 juillet 1900. — 5 février 1901.)

Ce procédé consiste à chauffer sous pression, de l'acide urique et de la pyridine, avec un acide ou un anhydride carbonique.

Les xanthines qui ont un groupe alcoyl substitué en position 8, sont facilement solubles dans les alcalis, y compris l'ammoniaque, ainsi que dans les acides étendus, elles sont difficilement solubles dans l'eau bouillante et se décomposent avant de fondre.

Procédé de préparation d'aldéhydes aromatiques amidées. C. F. Bœhringer et fils, à Waldhof. — (Br. américain 667382. — 28 octobre 1899. — 5 février 1901.)

Ce procédé consiste à chauffer avec de l'acide sulfurique l'acide dit de Pellizari, résultant de la combinaison d'un produit d'addition de l'alloxane avec une base aromatique.

Après un contact suffisant on verse dans l'eau, neutralise avec un alcali extrait à l'éther et, après évaporation de l'éther, distille le résidu avec de la vapeur surchauffée.

L'aldéhyde paraamidotollylique obtenue au moyen d'un acide dérivé de la toluidylalloxane, est soluble dans l'alcool et l'éther, très difficilement soluble dans l'eau chaude, elle fond de 90 à 100° C.

Procédé de préparation d'acide triméthylpseudourique. C. F. Bœhringer et fils, à Waldhof. — (Br. américain 667388. — 28 décembre 1897. — 5 février 1901.)

En traitant par le sulfite de méthylamine la diméthylalloxane, on obtient un acide triméthylpseudourique soluble dans 4 parties d'eau bouillante et cristallisant en prismes incolores, obliquement tronqués, renfermant 1 molécule d'eau de cristallisation.

Si on ajoute 1 partie de cet acide à 10 parties d'acide chlorhydrique à 1 $^0/_0$ et qu'on chauffe au bain-marie, on obtient l'acide triméthylurique.

Méthylpropylcarbinoluréthane. Farbenfabriken, à Elberfeld.— (Br. américain 659202.— 17 octobre 1899. — 9 octobre 1900.)

Ce composé s'obtient en faisant réagir les sels de l'urée sur le méthylpropylcarbinol, il a pour formule :

$$\begin{matrix} CH^3CH^2CH^2 \diagdown & & \diagup H \\ & C & \\ CH^3 \diagup & & \diagdown OCOAzH^2 \end{matrix}$$

cristallisé de la ligroïne il forme des aiguilles blanches fusibles à 74°. Il est facilement soluble dans l'alcool, le benzène, le toluène, l'éther, le tétrachlorure de carbone, il est également soluble dans l'eau et peut être employé comme soporifique.

Procédé de préparation de composés solubles de quinine et de caféine. Aisik Kreidmann, à Altona. — (Br. américain 660859. — 21 mai 1900. — 30 octobre 1900.)

On chauffe environ 2 parties de chlorhydrate de quinine avec 1 partie de caféine, puis on coule et laisse refroidir le mélange fondu.

Procédé de préparation d'éther diéthylique. George H. Benjamin, à New-York. — (Br. américain 662585. — 3 janvier 1899. — 27 novembre 1900.)

Ce procédé consiste à électrolyser à chaud, un mélange d'acide éthylsulfurique, d'éthylène et d'eau, de façon à amener en contact avec ces substances, l'hydrogène et l'oxygène provenant de la décomposition électrolytique de l'eau.

Procédé de préparation de méthoxycaféine. C. F. Bœhringer et fils, à Waldhof.— (Br. américain 667380. — 16 avril 1898. — 5 février 1901.)

Ce procédé consiste à chauffer sous pression avec du zinc et de l'ammoniaque la 3-méthoxy 8-chlorocaféine, on évapore ensuite à siccité, reprend par le chloroforme et fait recristalliser dans le benzol.

La méthoxycaféine obtenue a le groupe $C^nH^{2n+1}O.CH^2$ substitué pour le méthyle dans la position 3, elle cristallise en prismes incolores brillants ou en aiguilles feutrées, elle fond de 121 à 123° C., est sublimable, donne la réaction de la murexide avec l'eau chlorée et se dissout facilement dans l'eau froide, l'alcool, le benzène, l'acétone et le chloroforme.

Procédé de préparation d'acide salicylglycolique. Knoll et C°, à Ludwigshafen. — (Br. américain 672156. — 8 décembre 1900. — 16 avril 1901.)

L'acide, faisant l'objet de ce brevet, est obtenu par la saponification de ses éthers à une température inférieure à 100° C. Ses cristaux sont fusibles à 132° C. environ. Il se dissout sans décomposition dans une solution de soude, mais est décomposé à chaud par les alcalis caustiques ou les acides. La solution additionnée de perchlorure de fer tourne au rouge violet.

Procédé pour l'obtention de peptone. Chemische Fabrik von Heyden, à Radebeul. — (Br. américain 673092.)

La solution brute de peptone est débarrassée des albumoses par addition d'un sel précipitant ces corps. Après filtration on ajoute de l'acide sulfurique dans un sel ferrique. On filtre, neutralise la solution de laquelle on précipite un composé de fer et de peptone qu'on décompose par une terre alcaline, on précipite cette dernière par un réactif convenable et enfin, évapore à basse température, la solution ne renfermant plus que la peptone.

Procédé de fabrication de camphorates de phényldiméthylpyrazolone. Farbwerke vormals Meister, Lucius et Brüning, Hœchst-s/M. — (Br. américain 674686 et 674687.— 24 novembre 1900. — 21 mai 1901.)

Le camphorate acide de diméthylpyrazolone obtenu en faisant réagir sur 1 molécule de la pyrazolone, 1 molécule d'acide camphorique se présente sous la forme de cristaux blancs fusibles de 95 à 98° C., facilement solubles dans l'eau chaude, l'alcool et les acides étendus, difficilement solubles dans l'éther, le benzène et la ligroïne. Il possède des propriétés antipyrétiques et antihydrotiques. Lorsqu'on combine 2 molécules de la base avec 1 molécule d'acide camphorique, on obtient un sel basique fusible de 98 à 100°, possédant des propriétés physiques de thérapeutique très semblables à celles du sel acide.

Procédé de préparation d'un dérivé de l'urée. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 675627. — 27 décembre 1900. — 4 juin 1901.)

On prépare d'abord une solution renfermant des quantités équimoléculaires d'acide béta 1, amido α-3-naphtol-β-4-sulfonique et d'acide β-1-amido-α-4-naphtol-β-3-sulfonique dans cette solution effectuée, au moyen de carbonate de sodium on fait passer un courant de gaz phosgène, puis on isole le nouveau dérivé urique formé.

Sous la forme d'acide libre ce dérivé a pour formule :

SO³H—[naphtalène, OH]—AzH — CO — AzH—[naphtalène, OH, SO³H]

Son sel de sodium est une poudre grise pouvant se combiner avec 1 ou 2 molécules d'un dérivé diazoïque. Il est facilement soluble dans l'eau, difficilement dans l'alcool, chauffé quelques heures avec 20 fois son poids d'acide chlorhydrique à 20 $^0/_0$, il est décomposé en ses constituants.

Procédé de préparation d'un dérivé de la sulfourée. Farbenfabriken, à Elberfeld.—(Br. américain)

Les acides sulfoniques qui servent de point de départ à la préparation de ce dérivé, sont les mêmes que ceux mentionnés dans le brevet ci-dessus. La solution équimoléculaire de ces acides dans le carbonate de soude, est additionnée de sulfure de carbone, de soufre et d'alcool, on chauffe et isole ensuite la sulfo-urée formée.

Le corps qui a pris naissance a pour formule :

SO³H — AzHCSAzH — (OH, SO³H, OH)

Son sel de sodium se présente sous la forme de cristaux blancs facilement solubles dans l'eau.

Il peut se combiner soit avec 1, soit avec 2 molécules d'un dérivé diazoïque. Lorsqu'on le chauffe quelques heures avec 20 fois son poids d'acide chlorhydrique à 20 %, les acides sulfoniques originaux sont régénérés.

Procédé de préparation d'un dérivé de l'urée. FARBENFABRIKEN, à Elberfeld. (Br. américain 675630. — 31 décembre 1900. — 4 juin 1901.)

On fait dissoudre dans une solution de carbonate de sodium un mélange équimoléculaire d'acide α-1-amido-α-3-naphtol-β-4-sulfonique et d'acide β-1 amido α-3 naphtol-β-4-sulfonique, puis on fait passer dans la solution un courant de gaz phosgène, il se forme un dérivé de l'urée ayant pour formule :

SO³H — AzH — CO — AzH — SO³H (O—H, OH)

Son sel de sodium est une poudre grise susceptible de se combiner soit avec 1, soit avec 2 molécules d'un dérivé diazoïque, il est très soluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'alcool.

Chauffé quelques heures avec 20 fois son poids d'acide chlorhydrique fumant, il est décomposé et les acides sulfoniques initiaux sont reformés.

Procédé de préparation d'un dérivé de la sulfo-urée. FARBENFABRIKEN à Elberfeld. — (Br. américain 675631. — 31 décembre 1900. — 4 juin 1901.)

On prépare, comme dans le brevet ci-dessus, une solution renfermant des quantités équimoléculaires des acides sulfoniques mentionnés dans le précédent brevet, on ajoute à la solution du soufre, du sulfure de carbone et de l'alcool, en chauffant il se forme un dérivé de la sulfo-urée qui, sous forme d'acide libre, a pour formule :

SO³H — AzHCSAzH — SO³H (OH, OH)

Son sel de sodium est en flocons blanchâtres facilement solubles dans l'eau. Il peut se combiner soit avec 1, soit avec 2 molécules d'un dérivé diazoïque. Lorsqu'on le chauffe avec 20 fois son poids d'acide chlorhydrique à 20 %, les acides sulfoniques initiaux sont régénérés.

Procédé de préparation de diéthylcarbinoluréthane. FARBENFABRIKEN, à Elberfeld. — (Br. américain 675538, 23 octobre 1899. — 4 juin 1901.)

Ce nouveau composé s'obtient en faisant réagir le nitrate d'urée sur le diéthylcarbinol, il a pour formule :

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} > CH.\ O.\ COAzH^2$$

cristallisé de sa solution aqueuse, il forme des aiguilles blanches fusibles à 112-113° C. facilement solubles dans l'alcool, le benzène, l'éther, ainsi que dans la ligroïne chaude et dans l'eau. Il peut être employé en médecine comme soporifique.

Procédé de préparation de méthylisopropylcarbinoluréthane. FARBENFABRIKEN, à Elberfeld. — (Br. américain 675539. — 23 octobre 1899. — 4 juin 1901.)

On obtient ce corps en faisant réagir le méthylisopropylcarbinol sur le nitrate d'urée et purifiant le produit de la réaction. Il a pour formule :

$$\begin{matrix} \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH \\ CH^3 \end{matrix} > CH.\ O.\ CO.\ AzH^2$$

cristallisé de sa solution dans la ligroïne, il se présente sous forme d'aiguilles blanches fusibles à 84-85° C., il est très soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, l'eau etc., et peut être employé en thérapeutique comme soporifique.

Méthyléthylcarbinoluréthane et procédé de fabrication.

De même que les précédents, ce composé se forme dans l'action du nitrate d'urée sur le méthyléthylcarbinol, il a pour formule :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} > CH.\ O.\ CO.\ AzH^2$$

De sa solution aqueuse il cristallise en aiguilles blanches fusibles à 94° C, il est soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, le tétrachlorure de carbone etc., et possède des propriétés soporifiques.

Procédé d'obtention de dérivés des oxy-aldéhydes aromatiques, FARBENFABRIKEN, à Elberfeld. (Br. américain 675543. — 5 août 1899. — 4 juin 1901.)

Ce procédé général de préparation, consiste à chauffer en solution dans l'acide chlorhydrique, pa

exemple, un mélange d'aldéhyde salicylique et d'alcool chlorométhylique, puis séparant par filtration le nouveau produit obtenu. Après purification, ce corps qui a pour formule probable :

$$C^6H^3 \begin{cases} CH^2Cl \\ OH \\ CHO \end{cases}$$

se présente sous la forme d'une poudre cristalline blanche fusible à 88° C, facilement soluble dans l'éther, l'acétone, l'acide acétique et le chloroforme, difficilement soluble ou insoluble dans les différents éthers de pétrole.

Ces dérivés renferment tous le groupement CH^2X dans lequel X représente un halogène ; sous l'action des alcools ils peuvent être transformés en corps renfermant le groupement CH^2OR, dans lequel R représente un radical alcoylique, et peuvent par chauffage avec l'acide acétique, être transformés en corps renfermant le groupement CH^2OCOCH^3 ; ils sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans la plupart des solvants organiques.

Procédé de préparation de dérivés des acides oxycarboniques. FARBENFABRIKEN, à Elberfeld. — (Br. américain 675544. — 5 août 1899. — 4 juin 1901.)

Ces nouveaux dérivés s'obtiennent en chauffant à 20-40° C. et en liqueur chlorhydrique un mélange renfermant un alcool monohalogéné et un acide oxycarbonique séparant par filtration et purifiant le composé formé. Ces dérivés sont caractérisés par le fait qu'ils renferment le groupement CH^2X, dans lequel X représentent un halogène, sous l'action de l'eau ils peuvent être transformés en corps renfermant le groupement CH^2OH, sous l'action de l'alcool ce groupement peut devenir CH^2OR, R représentant un radical alcoylique.

En chauffant dans l acide chlorhydrique concentré un mélange d'alcool chlorométhylique et d'acide salicylique, on obtient un corps possédant probablement la formule :

$$C^6H^3 \begin{cases} CH^2Cl \\ OH \\ COOH \end{cases}$$

se présentant sous la forme d'une poudre cristalline fusible à 160° C., soluble dans presque tous les solvants organiques à l'exception de certains éthers de pétrole insolubles dans l'eau. Sous l'action de l'eau chaude il se transforme en acide saligénine carbonique et donne avec l'alcool méthylique un éther méthylique fusible à 103°.

Procédé d'obtention de l'acide phénylglycine-ortho-carboxylique. FARBWERKE VORMALS MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Hœchst s/Main. — (Br. 675217. — 12 mars. — 28 mars 1901.)

Cet acide s'obtient en chauffant à haute température un mélange de glycocolle et d'un acide benzoïque ortho-halogéné, tous deux sous forme de sels et isolant ensuite l'acide phénylglycinortho-carboxylique qui a pris naissance.

Dérives de la nitronaphtaline et procédé de préparation. CHEMISCHE FABRIK, GRIESHEIM ELEKTRON, à Francfort. — (Br. américain 675434. — 29 mai 1900. — 7 juin 1901.)

Ce procédé consiste à chauffer en solution alcaline un mélange de 1,4-chloronitronapthalène et d'alcool, l'atome de chlore est ainsi remplacé par un hydroxyle OH et il y a formation de nitronaphtol.

Procédé de préparation d'acides oxytartroniques. C. F. BÖHRINGER et fils, à Mannheim-Waldhof — (Br. américain 676864. — 23 décembre 1899. — 23 juin 1901.)

On obtient ces acides oxytartroniques, en introduisant un produit de condensation de l'alloxane avec un phénol dans une solution alcaline chaude, agitant et maintenant à une température modérée, jusqu'à complet dégagement de l'ammoniaque, puis en acidulant avec de l'acide acétique, concentrant quelque peu la liqueur et finalement ajoutant de l'alcool pour précipiter le sel de l'acide. Ce sel est décomposé par un acide minéral de l'acide oxyphényltartronique extrait à l'éther. Ces corps ont une réaction acide très prononcée, ils sont facilement solubles dans l'eau, très instables, ils se décomposent avec dégagement d'acide carbonique et réduisent les sels d'argent avec formation du miroir métallique.

Procédé de préparation de purines alkylées. C. F. BÖHRINGER, à Mannheim-Waldhof. — (Br. américain 676861. — 23 juillet 1897. — 23 juin 1901.)

Ce procédé consiste à dissoudre dans l'eau de la potasse caustique et de la dichlorooxypurine, puis à ajouter de l'alcool et à refroidir le mélange, auquel, lorsqu'il est froid, on ajoute de l'iodure de méthyle, on refroidit de nouveau, chasse l'alcool et sépare alors la dichlorooxyméthylpurine formée.

Procédé de préparation d'aldéhydes aromatiques amidées. BÖHRINGER et fils, à Mannheim-Waldhof. — (Br. américain 676862. — 21 janvier 1899. — 23 juin 1901.)

A de l'acide sulfurique chaud, on ajoute un produit d'addition de l'alloxane avec une amine aromatique tel que, un alkyl-anilalloxane, on agite, et lorsque tout dégagement de gaz a cessé, on verse dans l'eau et extrait à l'éther, après évaporation de ce solvant on distille le résidu dans de la vapeur d'eau surchauffée.

La para-amidométamétoxy-benzaldéhyde, se présente sous la forme de cristaux aciculaires jaunes. Elle fond de 101 à 102° C et est sensible à la lumière.

Produits de condensation de l'alloxane avec les phénols. C. F. BÖHRINGER et fils, à Mannheim-Waldhof. — (Br. américain 676863. — 6 mars 1899. — 23 juin 1901.)

On ajoute une solution phénolique à une solution d'alloxane, agite et fait passer dans le mélange refroidi un courant d'acide chlorhydrique jusqu'à obtention d une solution limpide.

Ces produits de condensation cristallisent facilement, ils se dissolvent dans l'alcool et dans l'eau chaude et se décomposent au moment de fondre.

Procédé de préparation d'acides amidotartroniques de la série aromatique. C. F. BÖHRINGER et fils, à Mannheim-Waldohf. — (Br. 676859. — 25 septembre 1899. — 25 juin 1901.)

Ce procédé consiste à chauffer avec un alcali une base aromatique et un produit de condensation de l'alloxane, il en résulte un sel alcalin normal d'un acide amidophényltartronique qu'on dissout dans

l'eau, par addition d'acide et d'alcool on précipite un sel acide qu'on dissout de nouveau dans un alcali.

Cette solution est traitée par un agent décolorant, filtrée, puis traitée par un acide minéral.

Ces amides sont bibasiques, ils ont la constitution suivante :

$$Y - \begin{array}{l} COH \\ | \\ COH \\ | \\ COH \end{array}$$

Ils ne présentent pas de points de fusion constants, mais se décomposent au moment de fondre, ils réduisent les sels d'argent avec formation d'un miroir métallique.

Procédé de préparation d'acide paramidophénylglyoxylique. C. F. Böhringer et fils, à Mannheim-Waldhof. — (Br. 676860. — 29 mai 1900. — 25 juin 1901.)

Dans de l'eau chaude tenant en suspension du bioxyde de manganèse, on ajoute graduellement et en agitant du paramidophényltartronate acide de potassium. On porte ensuite à l'ébullition et filtre. Dans la solution filtrée on ajoute un acide minéral jusqu'à réaction faiblement acide au Congo, on refroidit, redissout dans l'eau le précipité formé qui, après purification, se présente sous la forme de cristaux aciculaires. C'est l'acide paraamidophénylglyoxylique. Ce corps devient brun par chauffage à 170° C, il se ramollit à 190° et se décompose à une température supérieure à 400° C. A chaud il est très soluble dans l'eau, dans l'alcool, les alcalis caustiques ou carbonates et les acides minéraux étendus, il est difficilement soluble dans l'éther et le benzène.

Procédé de préparation de Baking-powder. W. D. Patten, à Broocklyn N. Y. — (Br. américain 674140. — 2 octobre 1900. — 14 mai 1901.)

Cette poudre employée en pâtisserie est constituée par un mélange non hygroscopique renfermant un carbonate alcalin et un pyrophosphate acide de sodium correspondant à la formule $H^2Na^2P^2O^7$ obtenu en soumettant à une température comprise entre 375 et 425° Fahr l'orthophosphate acide de sodium.

Composé renfermant de la formaldéhyde et un dérivé sulfoné d'un hydrocarbure sulfuré. Ichthyol Gesellschaft, à Hambourg. — (Br. américain 674412.— 4 mai 1899. — 31 mai 1901.)

Cette préparation, dont le mode d'obtention n'est pas indiqué dans le brevet, est brun verdâtre, insoluble dans l'eau, sans goût et sans odeur et renferme du soufre, ce qui ne nous surprend pas, étant donné qu'on a eu soin de nous dire qu'il y entrait un dérivé sulfoné d'un hydrocarbure sulfuré.

Composition de remplissage pour coussins élastiques. The American Rubber filling C°, à New-York. — Dans 50 parties de glycérine on dissout 30 parties de colle et 10 parties de dextrine.

Procédé d'imperméabilisation. C. S. Friedmann, à Philadelphie.— (Br. américain 676493.— 10 mai. — 10 juin 1901.)

Cette méthode consiste à badigeonner la substance à imperméabiliser avec de la colle, puis avec une solution renfermant un sel de chrome instable de façon à ce qu'il se dépose dans les pores de la substance du sesquioxyde de chrome insoluble.

Procédé pour obtenir la morpholine et ses dérivés. Willy Marckwald et Michael Chain, à Berlin. — (Br. allemand 120047, du 9 février 1900.)

En faisant agir le bromure d'éthylène sur les sels sodiques des phénols, l'on obtient des éthers éthylalphyliques bromés. Par l'action de l'ammoniaque ou des amines primaires, ceux-ci se transforment en bases ayant pour formule générale : $RAz\begin{cases} CH^2CH^2O.\ Alph. \\ CH^2CH^2O.\ Alph. \end{cases}$. On arrive à des produits analogues en faisant agir les éthers éthylalphyliques bromés sur la sulfamide en présence d'alcalis. Enfin, on peut obtenir des produits monoalphylés en faisant agir l'éthylènechlorhydrine sur les éthers aminoéthylalphyliques Tous ces produits fournissent des dérivés de la morpholine étant chauffés avec les acides minéraux, et particulièrement avec l'acide chlorhydrique, à 160°.

Procédé pour ramener à l'état pulvérulent les produits de condensation de l'aldéhyde formique et du gaïacol ou de la créosote. Léopold Spiegel, à Berlin. — (Br. allemand 120558, du 26 janvier 1900.)

Les produits qui s'obtiennent par condensation de l'aldéhyde formique avec la créosote, etc. sont dissous dans l'acide acétique et précipités par l'eau. Les produits s'obtiennent ainsi sous forme d'une poudre très ténue et qui se prête au traitement des plaies.

CORPS GRAS. — SAVONS. — HUILES MINÉRALES

Procédé de fabrication de graisses et huiles neutres et d'huiles minérales. Electricitats-actien-gesellschaft, vormals Schuckert et Cie, à Nürnberg. — (Br. allemand 121689, du 15 septembre 1900.)

Les alcalis et les terres alcalines employés pour neutraliser les graisses, huiles, etc. sont remplacés par le carbonate d'ammoniaque qui offre l'avantage de pouvoir être éliminé facilement.

Procédé de purification de résidus d'huiles minérales. C. Daechsner, à Deuben, près Dresde. — (Br. allemand 121690, du 29 août 1900.)

Pour éliminer les portions résineuses, les résidus sont traités par un alcali caustique en solution alcoolique et le mélange est chauffé à 70° jusqu'à ce que l'huile se sépare de la lessive.

Traitement des huiles de goudrons lourdes pour la préparation de désinfectants, etc. H. Nördlinger, à Flörsheim. — (Br. allemand 121901, du 24 mai 1899.)

Les huiles lourdes sont mélangées avec des sels de cuivres solubles ou avec des solutions aqueuses

ou alcooliques de ceux-ci, et la couche aqueuse formée est soutirée. Ce traitement aurait pour résultat d'augmenter l'action antiseptique et la viscosité des huiles de goudron et d'en améliorer l'odeur et la couleur.

Procédé de fabrication d'un savon de résine acide contenant des quantités suffisantes de résine libre pour le collage du papier. Heinrich Hampel, à Klein-Neufiedl, près Vienne, et Victor Zampis, à Vienne. — (Br. allemand 120324, du 22 septembre 1898.)

La résine est incomplètement saponifiée en mélangeant 100 parties de résine et 3 parties de soude anhydre et faisant ensuite dissoudre le produit dans 15 parties d'eau à la faveur de la vapeur d'eau. La température de liquide doit être située entre 80 et 100°. Le liquide est finalement traité par 7 parties de soude anhydre, sans le concours de la vapeur, pour rendre soluble la résine incomplètement saponifiée.

Procédé d'oxydation des huiles. A. S. Kamaze, à Cleveland, Ohio. — (Br. américain 672743, 25 août 1900. — 23 avril 1901.)

On peut rendre les huiles végétales, animales ou autres propres à la manufacture des vernis et des peintures en les oxydant en présence d'une substance telle que le noir de platine.

Les huiles sont chauffées en présence de platine et d'un agent d'oxydation tel que l'ozone, par exemple.

CIRES. — RÉSINES. — VERNIS. — CAOUTCHOUC. — CELLULOIDE

Procédé de régénération du caoutchouc. C. Th. Brimmer, à Munich. — (Br. allemand 120810, du 31 décembre 1899.)

Le caoutchouc finement divisé est dissous à la température de 180 à 210° dans de l'huile de ricin et précipité par l'alcool.

Procédé de fabrication d'un succédané de gutta-percha. Ludwig Heinrich Lang, à Strasbourg. — (Br. allemand 121316, du 10 août 1899.)

On mélange du goudron avec du colophane, de l'essence de térébenthine et de l'huile de lin et on fait bouillir la masse.

Procédé de fabrication de linoléum sans employer d'huile de lin oxydée. L. P. Hviid, Simon Ammundsen et C. Aug. Rassmussen, à Copenhague. — (Br. allemand 121209, du 21 novembre 1899.)

On fait fondre 2 parties de résine avec 1 partie d'une huile végétale, on y ajoute de la caséine et de la chaux en excès et on mélange intimement la masse avec de la poudre de bouchons. Avec la masse ainsi obtenue, on fait des plaques de linoléum.

Procédé de fabrication de vernis. Dr Zühl et Eisemann, à Berlin. — (Br. allemand 121342, du 4 juillet 1900.)

On fait fondre de la résine ou des corps résineux avec de l'huile de bois et on traite la masse fondue par le chlorure de soufre. Le produit obtenu est dissous dans les solvants usuels.

Procédé de production d'un mélange homogène de glycérine et de gluten pour réparer les détériorations des pneumatiques. Isidor Hendrix, à Londres. — (Br. allemand 121227, du 12 juillet 1899.)

Mélange de glycérine, de dextrine, d'amidon et de gluten.

Procédé de production d'un vernis sur grands objets métalliques. Max Herz et Müller, à Cologne-Ehrenfeld. — (Br. allemand 121529, du 15 septembre 1900.)

Les objets immédiatement ou peu après leur fabrication sont enduits de vernis. Ce procédé (!) a pour but d'utiliser la chaleur retenue par les objets pour la dessication du vernis.

Procédé de récupération du solvant dans le procédé dit d'immersion. Zieger et Wiegand, à Leipsick-Volkmarsdorf. — (Br. allemand 121344, du 14 septembre 1900.)

D'après le procédé dit d'immersion, les moules qui correspondent aux objets que l'on désire fabriquer sont immergés dans une solution de caoutchouc dans la benzine, le sulfure de carbone, etc., retirés, au bout d'un certain temps et le dissolvant est volatilisé à l'air. L'inventeur propose d'évaporer le dissolvant en vase clos et de condenser les vapeurs par un moyen approprié.

Procédé de fabrication d'une cire à cacheter noire. Albin Karg, à Marienthal. — (Br. allemand 122387, du 20 novembre 1900.)

On mélange intimement de la poix de houille, du goudron, du goudron de houille, du soufre et de la craie et on chauffe le mélange.

Procédé de fabrication d'une masse semblable au celluloïde. Zühl et Eisemann, à Berlin. — (Br. allemand 122166, du 28 octobre 1900.)

Le camphre employé dans la fabrication du celluloïde est remplacé entièrement ou en partie par la méthylnaphtylcétone, la dinaphtylcétone, la méthyloxynaphtylcétone ou la dioxydinaphtylcétone.

Procédé de fabrication d'une masse semblable au celluloïde. Farbwerke vorm. Meister Lucius et Brüning, à Hœchst s/M. — (Br. allemand 122272, du 10 octobre 1899.)

Le camphre employé dans la fabrication du celluloïde est remplacé par des dérivés d'acides sulfonés aromatiques, obtenus au moyen de chlorures, d'éthers et d'amides.

Procédé de fabrication d'une matière pouvant être ajoutée au caoutchouc. Reuben Hilton Chase, à Londres. — (Br. allemand 122273, du 24 décembre 1899.)

Cette matière qui sert à *falsifier* le caoutchouc est préparée en traitant des huiles peu siccatives par un mélange d'acide sulfurique et de chlorure de soufre à la température de 45°.

Procédé de fabrication d'une masse protégeant contre la rouille. Chemische Fabrik Gross Weissandt, à Weissandt, Anhalt. — (Br. allemand 122688, du 29 juillet 1900.)

Du goudron de houille grasse complètement déshydraté est chauffé avec du chlorure de soufre, et le produit obtenu est dissous dans un solvant approprié (benzine, essence de térébentine).

Procédé de fabrication de vernis vulcanisés. Franz, Charlotte et Rose Wege, à Münden. — (Br. allemand 122477, du 8 janvier 1899.)

On fait chauffer à 120° au moins un mélange de caoutchouc ou de gutta-percha, de vernis ou d'huiles cuites et de soufre.

RÉSINES. — CAOUTCHOUC

Dévulcanisation du caoutchouc. Arth. H. Martes. — (Privilège russe 4459, du 18 mai 1899.)

Les débris de caoutchouc sont chauffés avec une lessive alcaline — de préférence avec une solution à 3 0/0 de potasse caustique — en vase clos pendant 20 heures à 173°5 (ce qui correspond à une pression de 8,8 kil).

Préparation d'un corps analogue au caoutchouc et à la gutta-percha. — Ch. Ives. — (Privilège russe 3439, du 24 juillet 1898.)

On obtient une substance analogue (?) au caoutchouc en mélangeant de la gélatine, du bichromate de potasse et de la glycérine et moulant la masse.

Obtention d'une masse analogue à la vulcanite. Volenite Limited. — (Privilège russe 3836, du 7 septembre 1898.)

Des fibres végétales sont imprégnées de résine et d'huile de résine en présence d'huile de poisson. La masse est chauffée en vase clos à la température de 120 à 150° pendant plusieurs heures. On élimine le liquide en excès, on fait passer un courant d'air sous pression pour oxyder la masse, on la retire du vase et complète l'oxydation au moyen d'air chaud.

Asphalte artificiel. C. C. T. Weldick, à Mölholm. — (Br. Danois 3850, du 4 avril 1900.)

On mélange et on fait fondre du goudron de houille, de la résine, du soufre et du sable. On incorpore ensuite au mélange des proportions variables de chaux éteinte sèche.

ESSENCES. — PARFUMS

Procédé de fabrication d'éthers rhodoliques. Léopold Cassella et Cie, à Francfort. — (Br. allemand 122289, du 1er février 1900. Addition au brevet 108419, du 30 avril 1897.)

Le procédé consiste à condenser dans un milieu approprié les acides dialkylamidooxybenzoylbenzoïques avec les éthers de la monométhylrésorcine ou de la diméthylrésorcine.

Procédé de fabrication d'ionone. Haarmann et Reimer, à Holzminden. — (Br. allemand 122466, du 10 janvier 1899. Addition au brevet 73089, du 25 avril 1893.)

Le procédé décrit dans le brevet 73089 est modifié comme suit : les solutions faiblement alcalines de citrahydrosulfonates alcalins obtenues en agitant du citral ou des huiles essentielles contenant du citral avec une solution de sulfite alcalin avec addition d'un bicarbonate alcalin, sont chauffées avec l'acétone, et, de la solution de pseudoïonone hydrosulfonate alcalin produit, la pseudoïonone est mise en liberté par un alcali.

Procédé de fabrication de l'acide acétylphénylglycineorthocarbonique. Badische anilin und soda fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 122473, du 8 août 1900.)

L'acide phénylglycineorthocarbonique peut être transformé en son dérivé acétylé en traitant par l'anhydride acétique les sels neutres de cet acide additionnés d'acétates alcalins ou en solution alcaline.

Production de parfums de fleurs synthétiques, avec emploi d'éther méthylique de l'acide anthranilique. Ernest Erdmann et Hugo Erdmann, à Halle. — (Br. allemand 122290, du 29 mai 1898.)

L'étude de l'essence de fleurs d'orangers provenant du midi de la France (Néroli pétales, Néroli bigarade) a révélé l'existence dans cette essence d'éther méthylique de l'acide anthranilique qui joue un rôle important dans la production de son arôme. Le même éther se retrouve aussi dans d'autres essences, comme, par exemple, dans l'essence de jasmin.

Pour obtenir des parfums de fleurs synthétiques, on mélange l'éther méthylique de l'acide anthranilique avec du limonène, du citral, du linalool, du rhodinol, de l'alcool benzylique, etc.

Procédé d'extraction des parties constituitives alcooliques de l'essence de bois de santal des Indes Occidentales. Heine et Cie, à Leipsick. — (Br. allemand 122097, du 2 mars 1900.)

L'amyrol, l'alcool sesquiterpénique du bois de santal des Indes occidentales, peut être facilement extrait à l'état pur et à peu près incolore, en saponifiant l'essence et soumettant le produit de saponification à la distillation fractionnée dans le vide ou avec la vapeur d'eau surchauffée. L'amyrol $C^{15}H^{26}O$, n'est pas un alcool homogène ; il est formé par deux alcools sesquiterpéniques très voisins l'un de l'autre, qui possèdent le même point d'ébullition et la même densité, mais qui diffèrent par leurs propriétés optiques.

L'amyrol est probablement le véhicule des propriétés médicinales de l'essence de santal, et de ce chef, il pourra être employé en pharmacie. Mais en outre il sera employé en parfumerie comme fixatoire.

Procédé de fabrication de l'éther méthylique de l'acide anthranilique. Sehimmel et Cie, à Leipsick. — (Br. allemand 122568, du 20 juillet 1900.)

On fait agir de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique sur un mélange d'acide méthylanthranilique et d'alcool méthylique ou du chlorure de méthyle sur l'éther méthylique de l'acide anthranilique ou de l'acide méthylanthranilique.

COMBUSTIBLE. — ÉCLAIRAGE. — GAZ. — ALLUMETTES

Élimination des composés de fer volatils (ferrocarboxyle) contenus dans le gaz d'eau. Société internationale du gaz d'eau, à Bruxelles. — (Br. allemand 120300, du 7 avril 1899. Addition au brevet 72816, du 24 février 1893.)

Le seul acide qui puisse être employé pour cette purification spéciale du gaz d'eau c'est l'acide sulfurique, vu que tous les autres acides émettent des vapeurs qui sont entraînées par le gaz. Mais en traversant l'acide sulfurique, le gaz abandonne son humidité, ce qui constitue un sérieux inconvénient dans beaucoup de cas. Pour éviter cet inconvénient, le gaz d'eau est lavé dans des huiles grasses qui absorbent le ferrocarboxyle.

Corps à incandescence pour lampes électriques. Alexandre Just, à Vienne. — (Br. allemand 120875, du 20 février 1900.)

Des corps à incandescence de haute résistance s'obtiennent en alliant à des conducteurs de première classe — carbone, bore, silicium — de l'azoture de bore ou de l'azoture de silicium à la place des oxydes ou des sels employés jusqu'à présent. La masse mélangée avec du goudron de houille est moulée, enfouie dans du charbon en poudre et calcinée à l'abri de l'air.

Procédé de fabrication de gaz. Frédéric Mayer, à Baltimore. — (Br. allemand 121062, du 9 juillet 1895.)

Le procédé consiste à conduire un mélange de gaz d'eau et d'hydrocarbures, d'après le principe des courants opposés, sur les produits de combustion de la houille et à gazéifier le tout dans des cornues verticales.

Procédé de purification du gaz d'éclairage. Richard Pippig et Otto Trachmann, à Kiel. — (Br. allemand 119884, du 7 novembre 1899.)

Le gaz est lavé dans une amine ; par exemple, dans une petite quantité d'aniline dissoute dans l'alcool. Le gaz y abandonne le sulfure de carbone, l'oxysulfure de carbone, les sulfocyanures, les mercaptans, les thiophènes, les corps phénoliques, etc. Il convient de bien sécher le gaz avant de le faire passer dans la solution d'aniline.

Procédé de purification du gaz d'éclairage. Richard Pippig et Otto Trachmann, à Kiel. — (Br. allemand 120155, du 23 janvier 1900. Addition au brevet précédent.)

L'expérience a démontré que le procédé décrit dans le brevet principal ne débarrasse pas complètement le gaz des composés sulfurés et ammoniques. Pour parer à cet inconvénient, on ajoute à la solution d'aniline une solution de soufre. Après avoir traversé la solution d'aniline, le gaz passe à travers une solution chaude de nitrite de soude ou de potasse. La première solution retient le soufre, la seconde les sels d'ammonium.

Procédé de purification du gaz d'éclairage. Richard Pippig et Otto Trachmann, à Kiel — (Br. allemand 121064, du 22 juillet 1900. Addition au brevet 119884, du 7 novembre 1899.)

Lors de la purification du gaz d'éclairage d'après les procédés décrits dans les brevets précédents, il se forme de l'hydrogène sulfuré par suite de l'action du sulfure de carbone sur l'aniline. Pour éliminer ce gaz on ajoute à la solution d'aniline des sels métalliques, de préférence, des sels solubles dans l'alcool ou dans l'aniline.

Procédé pour rendre l'emploi de l'acétylène moins coûteux. Albrecht Heil, à Francfort. — (Br. allemand 120307, du 30 décembre 1899.)

L'acétylène est carburé au moyen de vapeurs d'hydrocarbures volatils.

Procédé de purification de l'acétylène. « Frankolin », Acetylen-gas Reinigungs gesellschaft, à Hambourg. — (Br. allemand 121212, du 21 août 1898. Addition au brevet 99490, du 19 avril 1896.)

Les sels métalliques acides indiqués dans le principal brevet ne sont plus employés à l'état de solution Les sels métalliques neutres sont moulus avec des acides solides ou des sels acides ou encore avec des mélanges d'acides et de sels neutres. On peut aussi réunir tous ces ingrédients par fusion.

Le cas échéant, on peut ajouter à la masse des matériaux poreux.

Procédé pour refroidir les gaz des fours à coke. Emil Hülsbruch, à Charlottenburg. — (Br. allemand 122154, du 11 mai 1900.)

Les gaz sont refroidis au moyen de liquides à point d'ébullition peu élevés — benzine, ammoniaque liquide, anhydride sulfureux, etc., dans le but de produire en même temps des vapeurs pour machines frigorifiques.

Procédé de briquetage des poussières de houille au moyen d'empois d'amidon. Bruno Dumont du Boitel, à Memel. — (Br. allemand 122342, du 24 février 1900.)

Les poussières de houilles sont bouillies pendant peu de temps avec un empois clair d'amidon, la masse est introduite dans des moules sans pression et séchée lentement à basse température.

Procédé pour rendre insensible à l'action de l'humidité atmosphérique le carbure de calcium. C. H. Worsnop, à Londres. (Br. allemand 122361, du 15 juillet 1900.)

On fait fondre de la paraffine, du beurre de coco et du sucre, et on traite le tout par un acide organique, par exemple, par l'acide tartrique. Le carbure de calcium est enduit de cette masse.

Procédé de fabrication de corps à incandescence résistant. Gustav Meyer, Emmanuel Cervenka et Joseph Bernt, à Prague. — (Br. allemand 121842, du 31 octobre 1899.)

Les fibres imprégnées, mais non encore calcinées, sont entourées de fibres préalablement traitées par des produits chimiques vitrifiables.

Procédé de fabrication d'allumettes exemptes de phosphore et s'allumant par frottement contre n'importe quelles surfaces. Sören Lemvig, Foq et Aage Georg Kirschner, à Copenhague. — (Br. allemand 122804, du 12 décembre 1899.)

Le procédé repose sur le fait que les métaux polyvalents fixent l'acide chlorique plus faiblement que les métaux monovalents. Par conséquent le chlorate d'un métal polyvalent échange facilement l'acide chlorique contre un autre acide et détermine l'ignition de l'allumette. Le procédé consiste donc à imprégner les allumettes d'une solution de chlorate d'un métal polyvalent et à fixer sur l'extrémité une masse inflammable composée d'un bichromate de métal monovalent, ainsi que de quantités convenables de chlorate de potasse, de soufre, d'oxyde de cuivre et de colle.

COMBUSTIBLES. — GAZ. — ÉCLAIRAGE

Préparation d'un carbure qui ne se décompose pas à l'air. J. Orlowski. — (Privilège russe 4673, du 29 juillet 1899.)

Le carbure chaud (200°) est imprégné de résidus de pétrole ce qui le rend réfractaire à l'action de l'humidité.

Obtention de mélanges de carbures qui n'offrent aucun danger d'explosion lors de la préparation du gaz. F. L Toby et O. S. Borch, à Londres. — (Br. anglais 23874, du 30 novembre 1899.)

On mélange le carbure de calcium avec une substance hygroscopique — chlorure de calcium, chlorure de zinc ou chlorure de magnésium. Le mélange est moulu, additionné d'huile ou de goudron et la pâte est pressée dans des moules. Les blocs obtenus sont enveloppés dans du papier d'étain et immergés dans de l'huile minérale.

Purification du gaz. J. Dewrawe, à Southwark, Surrey et J. H. Paul, à Charlton, Kentukky. — (Br. anglais 2146, du 2 février 1900)

Ce brevet a pour objet la désulfuration du gaz de houille. Une substance poreuse — sciure de bois — est saturée d'une solution d'un sel ferrique et traitée par l'ammoniaque ou un hydrate alcalino-terreux. On lave pour éliminer le sel alcalin ou alcalino-terreux formé, et la masse obtenue qui contient de l'hydrate ferrique est employée pour purifier le gaz. La révivification de la masse épurante est opérée comme à l'ordinaire.

Masse pour allumettes. J. Landin et A. Jernander, à Stockholm. — (Br. anglais 23045, du 23 novembre 1899.)

Cette masse se compose de phosphore amorphe, de chlorate de potasse, de verre pilé, de gélatine, de bleu de Paris ou de Turnbull et de charbon de bois traité préalablement par une solution de collodion.

CUIRS. — PEAUX. — PELLETERIE. — GÉLATINE. — COLLE

Procédé pour préparer les fourrures pour la teinture. Léopold Cassella et Cie, à Hambourg. — (Br. allemand 121666, du 13 mars 1900).

Cette préparation se fait en soumettant les peaux successivement au tannage, au chrome et à une chloruration. Elles passent d'abord par un bain composé d'oxychlorure de chrome, de sulfate d'alumine basique, de sel marin et d'acétate de soude, et sont traitées ensuite par du chlorure de chaux et de l'acide chlorhydrique. On teint, finalement, par le noir de naphtylamine, par exemple, à 75°.

Procédé pour accélérer le tannage au moyen d'extraits végétaux, avec emploi d'un mélange d'une cétone et d'un éther ou d'un éther oxyde. Camille Durand, à Paris. — (Br. allemand 121748, du 3 novembre 1900.)

A l'écorce de chêne ou à un autre extrait végétal, on ajoute un mélange d'une cétone (acétone, méthyléthylcétone, propione, butyrone) et d'un éther (acétate d'amyle, butyrate d'amyle, nitrite d'amyle, butyrate d'éthyle).

Ces substances exerceraient sur l'écorce de chêne une action purement chimique qui réduit la durée du séjour des peaux dans les fosses à 15 jours (au lieu de 10 mois !)

Procédé de fabrication de tubes en gélatine. Vereinigte gelatine und gelatoidfolien und filterfabriken, à Hanau. — (Br. allemand 122068, du 9 février 1900.)

Un tube de caoutchouc est enduit d'une solution de gélatine et, après dessiccation de celle-ci, le tube de caoutchouc est fortement tiré aux deux extrémités, ce qui a pour effet de détacher le tube de gélatine formé.

CUIRS. — PEAUX. — TANNERIE

Préparation de liquides de tannerie. A. Thompson et E. Blin, à Paris. — (Br. anglais 2479, du 7 février 1900.)

Les liquides de tannerie sont préparés comme il suit : On verse de l'eau bouillante sur le bois contenant des matières tannantes, on laisse refroidir la solution, on la décolore par addition de sels des alcaloïdes de quinquina (?). A la place de sels, on peut employer les bases libres. Le liquide tannant ainsi obtenu est convenablement concentré.

Procédé de tannage rapide. G. Feith. — Privilège russe 3492, du 9 juillet 1898.)

Les peaux les plus difficiles à tanner pourront complètement être tannées dans l'espace de temps de 4 à 5 semaines en ajoutant aux liquides tannants de l'acide tartrique, de l'acide oxalique, de l'acide salicylique ou du phénol brut.

Conservation des cuirs et peaux au moyen de mélasse. J. W. Scott. — (Privilège russe 3487, du 23 août 1898.)

Au lieu de les saler, on traite les cuirs et peaux par une solution aqueuse de mélasse ou de sucre interverti. Le troisième jour, il se déclare une fermentation lactique et butyrique qui dure 2 à 3 jours.

ENGRAIS. — AGRICULTURE

Procédé de fabrication d'engrais à action lente. Carl Roth, à Berlin. — (Br. allemand 120174, du 21 novembre 1899.)

Ce procédé a pour objet de ralentir la dissolution des sels nutritifs aisément solubles contenus dans l'engrais. Les sels formés par la potasse, la soude, l'ammoniaque et la chaux et les acides nitrique, sulfurique, phosphorique ou chlorhydrique sont mélangés à cet effet avec de l'asphalte, de l'osokérite, de la paraffine, de la cérésine, etc. à chaud et additionnés de poudre d'os ou de gypse.

Procédé d'inoculation de la terre arable par des bactéries du sol. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 121507, du 8 mars 1900.)

Le procédé consiste à introduire dans le sol, en outre du bacille de l'alinite α, le bacille de l'alinite β qui augmente considérablement la teneur en azote combiné du sol.

Procédé de conservation des engrais. Fritz Lucke, à Halle. — (Br. allemand 121673, du 13 octobre 1899.)

Les engrais sont mélangés avec du bisulfate et du phosphate tricalcique dans une proportion telle qu'il y ait formation d'acide phosphorique libre. Celui-ci tuerait les microbes qui déterminent la décomposition des matières azotées des engrais et formerait avec l'ammoniaque du phosphate d'ammoniaque.

Procédé de fabrication d'un fourrage au moyen de tourbe. Hugo Borntraeger et Wilhelm Wagner, à Hanovre. — (Br. allemand 122193, du 3 août 1900.)

La tourbe est mélangée avec de l'eau et soumise à la cuisson sous pression en vase clos. L'acide humique de la tourbe transforme, dans ces conditions, les fibres végétales en sucre. Le liquide obtenu peut être employé comme fourrage soit seul, soit avec les fibres.

Fungicide pour plantes de culture. Bayerische actien gesellschaft für chemische und landwirthschaftlich-chemische preparate, à Heufeld, Bavière. — (Br. allemand 121888, du 11 août 1899.)

Mélange de sulfate de cuivre et de carbonate de soude déshydratés.

Procédé d'obtention d'un produit contenant du fer et de la protéine du sang. Dr. Hofmann, successeurs, à Meerane. — (Br. allemand 120773, du 17 février 1900.)

Le sang frais est défibriné, étendu d'environ son volume d'eau et exposé à l'action d'un courant électrique de faible tension. Le précipité gris vert qui se forme à la cathode est recueilli, séché et pulvérisé. La presque totalité du fer contenu dans ce produit est résorbé dans le système.

Procédé de préparation de composés insipides de brome, de tannin et de gélatine. Actien gesellschaft für anilin fabrikation, à Berlin. — (Br. allemand 120834, du 29 juillet 1900. Addition au br. 116645, du 17 janvier 1900.)

Le tannin est d'abord combiné à la gélatine et le produit obtenu est traité par le brome.

Procédé de préparation d'éthers carbonyldiphénylglyciniques. Badische anilin und soda fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 121198, du 13 mars 1900.)

En faisant agir l'oxychlorure de carbone sur les éthers de la phénylglycine, on obtient l'éther carbonylphénylglycinique, d'après l'équation :

$$4C^6H^5.\ AzHCH^2.\ COOR + COCl^2 = CO\left(Az\begin{matrix} \diagup C^6H^5 \\ \diagdown CH^2COOR \end{matrix}\right)^2 + 2\,C^6H^5AzH.\ CH^2.\ COOR.\ HCl.$$

L'éther carbonylphénylglycinique ainsi obtenu est soluble dans les solvants organiques usuels, insoluble dans les acides étendus.

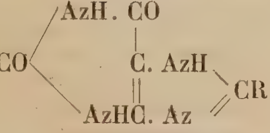
Procédé de préparation de dérivés aldéhydiques chlorés. Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 121223, du 26 juin 1900.)

Lorsqu'on fait agir l'oxychlorure de carbone en présence de bases organiques tertiaires — quinoline, diméthylaniline, etc. — sur les aldéhydes, il se forme des produits d'addition, dans lesquels l'oxychlorure de carbone est combiné soit avec une, soit avec deux molécules d'aldéhydes :

$$R.\ CH\begin{matrix} \diagup O.\ CO.\ Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix} \quad \text{et} \quad \begin{matrix} R.\ CH\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown O \end{matrix} \\ R.\ CH\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown Cl \end{matrix} \end{matrix}\!\!\!\!\begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} CO$$

Pour effectuer la condensation, on peut employer des bases organiques tertiaires, à l'exception des bases appartenant à la série pyridique, lesquelles entrent elles-mêmes en réaction avec l'oxychlorure de carbone. Les dérivés aldéhydiques ainsi obtenus sont destinés à l'usage pharmaceutique.

Procédé de préparation d'homologues de la xanthine. C. F. Böhringer et fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand 121224, du 30 décembre 1899.)



On ne connaît pas encore d'homologues de la xanthine qui répondent à la formule générale ci-contre et substituées, dans la position (8), par un radical alcoolique. Les inventeurs ont trouvé qu'il était facile de préparer ces xanthines alkylées en faisant agir des anhydrides d'acides aliphatiques sur l'acide urique ou ses dérivés alkylés à chaud sous pression ou à l'ébullition dans un appareil muni d'un réfrigérant ascendant. Cette réaction permet de passer, en une seule opération, de la série urique à la série de la xanthine. La nouvelle synthèse de la xanthine s'effectue d'après l'équation suivante :

$$\begin{array}{c} R'.\,AzH.\,CO \\ CO\quad C.\,AzH \\ R''Az.\,C.\,AzH \end{array}\!\!>\!CO \;+\; O\!\left<\begin{array}{l} COR''' \\ COR''' \end{array}\right. = \begin{array}{c} R'Az.\,CO \\ OC\quad C.\,AzH \\ R.\,Az.\,C.\,Az \end{array}\!\!>\!CR''' \;+\; CO^2 + R'''COOH.$$

Les nouvelles xanthines homologues s'obtiennent directement à l'état presque pur et possèdent les propriétés caractéristiques de la xanthine.

Procédé de traitement du gluten et des matériaux qui en renferment. Léopold Sarason, à Berlin. — (Br. allemand 121437, du 13 novembre 1898.)

En traitant le gluten par l'aldéhyde formique à l'état gazeux ou en solution, on obtient un produit qui est, après dessiccation, complètement insipide et inodore et se conserve indéfiniment.

Procédé de préparation de dérivés alcalins des amidocétones cycliques. Maison E. Merck, à Darmstadt. — (Br. allemand 121505, du 8 août 1900. Addition au br. 119506, du 23 janvier 1900.)

Les sels alcalins des amidocétones cycliques décrits dans le brevet 121505, s'obtiennent plus facilement en faisant agir sur la base en solution éthérée absolue l'alcoolate alcalin solide en solution alcoolique très concentrée. Le sel se précipite immédiatement ou au bout de peu de temps à l'état presque pur.

Procédé de préparation de nouvelles bases au moyen d'anhydroformaldéhydeaniline et de ses homologues. Ernst Erdmann, à Halle. — (Br. allemand 121506, du 26 août 1900.)

L'anhydroformaldéhydaniline ou ses homologues sont traités par l'acide acétique glacial à une température qui ne dépasse pas 25°, et les produits obtenus sont traités en solution acide par l'aldéhyde formique en quantité équimoléculaire.

Procédé de préparation de l'acide phénylglycineorthocarbonique. Daniel Vorlander et Rudolf de Schilling, à Halle. — (Br. allemand 121287, du 21 juillet 1900.)

On prépare cet acide en nitrosant l'orthotolylglycine, oxydant le dérivé nitrosé en acide nitrosophénylglycineorthocarbonique et éliminant le groupe nitroxyle.

Procédé de fabrication de dérivés mercuriques solubles et n'attaquant pas les métaux. Max Emmel, à Munich. — (Br. allemand 121656, du 2 novembre 1898.)

Les sels de mercure sont mélangés de carbonate ou de bicarbonate alcalin.

Procédé d'élimination de corps étrangers qui souillent les liquides immunisants. Rothlauf Serum Gesellschaft, à Berlin. — (Br. allemand 121838, du 8 janvier 1899.)

Le sérum immunisant débarrassé des corpuscules sanguins est additionné d'alumine, d'hydrate d'alumine, de sulfate de chaux ou de noir animal. On décante après repos.

Procédé de préparation d'un produit pour le traitement du cuir chevelu. Gustav Watzek, à Berlin. — (Br. allemand 122019, du 4 août 1899.)

Les géraniacées en fleur sont épuisées par l'alcool et l'extrait est additionné de thymol, de menthol, etc.

Procédé de fabrication de composés de tannin, d'aldéhyde formique et d'albumine. Chemische Fabrik auf Actien (vorm. Schering), à Berlin. — (Br. allemand 122098, du 3 octobre 1897.)

En faisant agir l'aldéhyde formique sur les corps albuminoïdes — albumine, albumose, caséine, fibrine — on obtient des produits insolubles qui sont aptes à se combiner au tannin. Il suffit pour cela de faire bouillir le composé d'aldéhyde formique et d'albumine avec une solution aqueuse de tannin.

Procédé de fabrication d'un désinfectant dermique à consistance savonneuse. Hans Mennicke, à Kempen. — (Br. allemand 122802, du 26 septembre 1900.)

On fait fondre de l'alun dans son eau de cristallisation et on y ajoute 5 % de son poids d'une solution à 40 % d'acide borique dans la glycérine et 1 % d'une solution saturée de sublimé corrosif, on remplace l'eau qui s'évapore et on laisse refroidir.

Procédé de fabrication d'amides d'acides sulfonés et de saccharine. Basler chemische Fabrik, à Bâle. — (Br. allemand 122567, du 19 juin 1900.)

En traitant les sulfines acides en solution ammoniacale par le chlore, on obtient directement les amines sulfonées correspondantes. La réaction réussit le mieux à la température de 38 à 40° en solution alcoolique étendue.

En présence d'une quantité suffisante d'ammoniaque, les amides obtenues en partant des éthers orthosulfinebenzoïques fournissent directement le sel ammoniacal de la saccharine.

Procédé de fabrication de 1-phényle-2-3-diméthyle-5-thiopyrazolone. A. Michaelis, à Rostock. — (Br. allemand 122287, du 5 août 1900.)

Cette pyrazolone s'obtient en faisant agir les sulfures ou les sulfhydrates métalliques sur le chlorométhylate de 1-phényle-3-méthyle-5-chlorpyrazol.

Le produit serait employé en médecine.

Procédé de préparation de bases aromatiques. Ernst Erdmann, à Halle. — (Br. allemand 122474, du 31 mars 1900.)

En faisant agir l'aldéhydeformique sur les chlorhydrates d'amines aromatiques primaires parasubstituées, avec ou sans addition d'acide chlorhydrique libre, on obtient des bases qui diffèrent des anhydroformaldéhydeanilines résultant de l'action de l'aldéhyde formique sur les anilines libres.

Procédé de fabrication de savons contenant de l'albumine. Compagnie Ray, à Nürnberg. — (Br. allemand 122354, du 13 juillet 1900. Addition au br. 112456, du 27 mars 1897.)

Pour incorporer la formaldéhydalbumine aux savons en même temps que d'autres substances, on broie les savons en copeaux avec la quantité voulue de tous ces ingrédients, on fait sécher et on soumet la masse à la pression pour former des pains.

Procédé de préparation d'un produit contenant du fer au moyen de rates de bœuf. Max Claass, à Rostock. — (Br allemand 122492, du 24 mai 1899.)

Les rates hachées sont épuisées par l'alcool à 10 %, la portion filtrée est versée dans une solution de chlorure ferrique, le mélange est précipité par la soude caustique et le précipité obtenu est séché.

PHOTOGRAPHIE. — GRAVURE. — REPRODUCTION

Procédé pour rendre transparent le papier fort pour feuille de gélatine pouvant être enlevée. Hans Spörl, à Löbau. — (Br. allemand 121158, du 20 juin 1889.)

Le papier est rendu transparent au moyen de solvants volatils, alcool, éther, benzine, etc.

Procédé pour enlever le papier après tirage de gravures, etc., sur bois. Christof Zippelius, à Munich. — (Br. allemand 121389, du 29 août 1899.)

Après le tirage sur bois, le papier est enlevé au moyen d'un mélange d'oxalate de potasse et d'ammoniaque.

Procédé de fabrication de pellicules photographiques pouvant être enlevées. J. C. Thornton, à Altrincham et C. F. S. Rothwell, à Manchester. — (Br. allemand 121599, du 22 mars 1900.)

La couche de séparation est formée par des résinates d'aluminium ou de zinc, seuls ou mélangés avec les mêmes sels d'acides gras.

Procédé de fixage de l'émulsion de gélatine sur plaques, papier, etc. J. E. Thornton, à Altrincham. — (Br. allemand 121618, du 28 octobre 1899.)

L'émulsion sensible est portée sur les plaques, etc., en couches minces successives qui sèchent très rapidement sous l'action d'un courant de gaz chaud.

Procédé de production de papiers photographiques munis au dos d'une couche imperméable. Thornton et Rothwell, à Worsley Mills Hulme, Angleterre. — (Br. allemand 121593, du 5 avril 1900.)

Pour empêcher les substances, employées pour développer, fixer, etc., de pénétrer à l'intérieur du papier et de détériorer la couche sensible, les inventeurs fixent au dos du papier une couche imperméable.

Plaques, pellicules, papiers, etc., photographiques. J. C. Thornton et C. F. S. Rothwell, à Manchester. — (Br. allemand 121619, du 3 avril 1900.)

Les plaques et pellicules photographiques sont munies au dos d'un développateur et d'un agent de fixage combinés. Pour les plaques de 9 × 12, par exemple, cette combinaison a la composition suivante :

Sulfite de soude anhydre	0,972 gr.	moulus ensemble
Soude caustique pulvérisée	0,058 »	
Hyposulfite de soude anhydre	0,130 »	
Pyrocatéchine	0,058 »	

Enduit protecteur non actinique. Paul Plagwitz, à Steglitz. — (Br. allemand 121291, du 1er février 1900.)

Cet enduit qui est fixé sur le dos des plaques se compose d'un vernis contenant une masse insoluble.

Enduit protecteur non actinique. Paul Plagwitz, à Steglitz. — (Br. allemand 122749, du 12 mai 1900. Addition au br. 121291, du 1er février 1900).

La masse employée dans le précédent brevet et qui est insoluble dans le vernis, doit être soluble ou gonfler dans l'eau pour permettre d'enlever l'enduit.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis

MÉTAUX AUTRES QUE LE FER

Procédé d'extraction du nickel des hydrosilicates de Nouvelle-Calédonie ou autres localités à l'état de sels électrolysables, par Etard, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 296348. — 20 janvier 1900. — 7 mai 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à attaquer le minerai pulvérisé par l'acide sulfurique ; concasser et laver le produit de la réaction et traiter ensuite par le sulfate d'ammonium. Le sulfate double de nickel et d'ammonium est calciné de manière à obtenir l'oxyde de nickel. L'attaque par l'acide sulfurique se fait à froid. Les eaux de lavage marquent 1,35.

Procédé perfectionné pour rendre les minerais friables, par Karl Milles. Orbe Reduction syndicate limited, rep. par Danzer. — (Br. 296394. — 23 janvier 1900. — 8 mai 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à étonner le minerai chauffé à haute température dans de l'eau contenant 1 1/2 % de peroxyde d'hydrogène, de carbonate de sodium et de la soude en proportions égales pour faciliter l'éclatement.

Perfectionnement dans le traitement des minerais complexes et réfractaires, par la Société The sulphides réduction (New Process) Limited, à London. — (Br. 296886. — 5 février 1900. — 22 mai 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à extraire le plomb et l'argent du zinc des minerais complexes qui les contiennent en fondant les minerais bruts à la manière des minerais oxydés ordinaires avec un peu plus de chaux que d'habitude et, à recueillir les fumées qui se dégagent et qui serviront à la séparation des différents éléments.

Procédé d'enrichissement des minerais ferroaluminium en vue de l'extraction de l'alumine pure et de ses dérivés ou de la fabrication directe de l'aluminium métallique et certaines qualités, par Pémakoff, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 296957. — 7 février 1900. — 23 mai 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à éliminer le fer en calcinant ce qui rend le fer magnétique, à broyer et à éliminer le fer par l'aimant.

Procédé de fabrication du nickel par électrolyse, par Kugel, rep. par Thirion. — (Br. 297209. — 14 février. — 30 mai 1900.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de produire du nickel en couches d'épaisseur quelconque ayant les mêmes propriétés que le nickel laminé. Il consiste à électrolyser à une température supérieure à 30° des solutions de nickel en présence de sulfate de magnésie, en bain sulfurique à acidité variant de 2 à 20 % de la quantité d'acide qui est contenue dans le même volume de la solution normale simple.

Description. — *Exemple.* Avec une température de 90° pour un litre d'eau, on prend 800 grammes de sulfate de nickel et 800 grammes de sulfate de magnésie.

Perfectionnement dans le traitement des minerais mixtes. (Patente anglaise, du 22 août 1899, n° 17057), par de Bechi et la Société the general métal réduction C. L., rep. par Armengaud jeune. — (Br. 297281. — 16 février 1900. — 1er juin.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre à température élevée le minerai avec du chlorure de sodium.

Procédé pour déposer l'étain pur par voie électrolytique, par Quintaine. — (Br. 297845. — 5 mars 1900. — 18 juin 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à se servir d'une solution d'un sel d'étain mélangé à du sel ammoniac.

Procédé de fusion du cuivre et d'autres métaux, par Marrier et Lagatinerie, rep. par Blétry. — (Br. 298004. — 9 mars 1900. — 22 juin.)

Objet du brevet. — Addition de 250 à 300 grammes de siliciure de cuivre par 100 kilogrammes de cuivre : et pour les autres métaux addition de silicium et d'un siliciure.

Procédé de fabrication d'un nouvel alliage de métaux, par Weidner, fabricant à Leipsig, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 298267. — 16 mars 1900. — 29 juin 1900.)

Objet du brevet. — Nouvel alliage, pour revêtements, coussinets et autres usages, composé de nickel, d'aluminium de cuivre, de zinc pouvant être additionné d'étain ou de fer ou des deux.

Description. — Fondre d'abord le nickel avec le cuivre, puis ajouter immédiatement le zinc ou bien le mélange de zinc, de fer ou d'étain, puis après fusion ajouter l'aluminium liquide. On prend 0,5 à 2 % de nickel, de 40 à 65 % d'aluminium, 3 à 10 % de cuivre, 5 à 20 % d'étain et 0,15 à 1 % de fer. Après addition de ces différentes quantités on ajoute le zinc pour parfaire les 100 %. Pour coussinets des paliers et des arbres on prend à peu près 50 % d'aluminium.

Procédé de déchloruration des chlorures alcalins, par JOLICARD, rep. par RABILLOUD. — (Br. 298292. — 22 mars 1900. — 30 juin.)

Objet du brevet. – Procédé consistant à décomposer les chlorures alcalins par un mélange de charbon et de chaux vive pour préparer le métal alcalin.

Description. — On place le chlorure de sodium, par exemple, dans une cornue verticale ou inclinée, on chauffe à fusion à une température de 1000 à 1200° C. Les vapeurs passent dans une seconde cornue à la partie inférieure. Dans cette cornue se trouve un mélange de chaux et de charbon (coke); le chlorure de sodium se décompose d'après l'équation.

$$2\,NaCl + 4\,CaO + C = CaCl^2 .\ 3\,CaO + CO + 2\,Na.$$

Le sodium distille avec l'oxyde de carbone et on le condense dans une troisième cornue ou autre appareil convenable.

Procédé d'extraction du zinc par analyse, par le Dr Georg. ESCHELLMANN, à Saint-Pétersbourg, rep. par THIRION. — (Br. 298353. — 19 mars 1900. — 3 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de produire par l'électrolyse un dépôt dense par l'application d'un courant ondulatoire. Un courant intermittent avec environ 50 interruptions par minute, donne un zinc spongieux et pulvérulent.

Les expériences relatées dans le *Zeitschrift für Electrochemie*, 1895, 2e année, p. 550 et suivantes, sur l'action d'un courant qui change d'intensité par sauts, avec une courbe alternativement positive et négative ne peuvent être appliquées industriellement, attendu que chaque fois que la tension du courant descend au-dessous de zéro il y a redissolution d'une quantité correspondante de zinc déposé.

On peut toutefois atteindre le but visé en faisant onduler fréquemment le courant d'une manière régulière, c'est-à-dire symétrique dans l'unité de temps en le maintenant toujours en tension au dessus de zéro. Ainsi avec une lessive de chlorure de sodium et de chlorure de zinc maintenue en mouvement avec des plaques de charbon, comme anodes et de tôle de zinc comme cathodes au moyen d'un courant de 20 ondulations d'environ 5 à 10 ampères par seconde on obtient un dépôt de zinc beaucoup meilleur que sans ces ondulations.

Four à chlorures, par DELPLACE, rep. par ARMENGAUD aîné. — (Br. 298700. — 28 mars 1900. — 12 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Four ayant pour objet de faire passer le cuivre des résidus de pyrite qui s'y trouve à l'état d'oxyde, de sulfate et de sulfure, à l'état de chlorure, tandis que, grâce à la température à laquelle on opère, les sulfates de fer au maximum et au minimum sont décomposés et passent à l'état d'oxyde insoluble. La température doit être telle que sans volatiliser ou décomposer le sel de cuivre, le chlorure de fer ne puisse prendre naissance. Les réactions sont très complexes, les sulfates ferreux et ferrique se décomposent et l'acide sulfurique réagit sur le chlorure de sodium pour dégager l'acide chlorhydrique. L'acide sulfurique donne du chlore en réagissant sur le sel en présence d'oxygène. Le sulfure de cuivre se change en sulfate dont le cuivre en réagissant sur le chlorure de sodium passe à l'état de chlorure de cuivre. Les autres métaux, zinc, argent, se transforment aussi en chlorures.

Description. — Pour cela, le four est disposé en dalles en nombre quelconque sur lesquelles on place le minerai qui est chargé par le haut. Le foyer chauffe d'abord latéralement puis la flamme vient passer entre la seconde et troisième dalle pour revenir chauffer latéralement les étages supérieurs. La chaleur est rationnellement distribuée ; il n'y a pas de coups de feu comme dans les fours à une simple tôle.

Nouvel alliage de cuivre et de zinc, par ROOKENSTEIN, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 299120. — 10 avril 1900. — 26 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Alliage de cuivre et de zinc correspondant à la formule $ZnCu$ ou Zn^2Cu^3, qui prend la consistance du beurre avant la fusion, — pour fabriquer des moulages par pression.

Procédé pour obtenir de l'étain par des matières stannifères, par BERGSOE, ingénieur à Copenhague, rep. par THIRION. — (Br. 299269. — 13 avril 1900. — 30 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à dissoudre l'étain par un sel métallique comme un sel stannique, ferrique ou autre contenant un métal X.

$$XR_4 + Sn = XR_2 + SnR^2.$$

L'étain est ensuite précipité par voie électrolytique :

$$XR^2 + SnR_2 = XR_4 + Sn.$$

de telle sorte que le sel dissolvant est récupéré.

Procédé de production d'un alliage de fer et de titane, par ROSSI, à New-York, NAUGHTON, à Javhams, COMTÉ D'ESSEX et EDMONDS, à New-York, rep. par ASSI et GENÈS. — (Br. 299906. — 1er mai 1900. — 20 août 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire un alliage de fer et de titane en faisant au bain de métal réducteur, en fusion, métal dont la chaleur de formation de l'oxyde est supérieure à celle de formation de l'acide titanique et à introduire ensuite dans ce bain, en présence du fer, en fusion de l'acide titanique ou à développer dans le mélange une température suffisamment élevée pour assurer la réaction nécessaire entre le susdit métal réducteur et l'oxygène de l'acide titanique, en laissant le titane métallique liquéfié s'allier au fer en fusion. La chaleur requise pour cette fabrication est obtenue par un courant électrique d'ampérage moyen et d'intensité modérée. On peut employer un creuset en graphite constituant une des électrodes.

Description. — *Exemple :* Mélange titanifère (56 % de TiO^2, 44 % de FeO, un peu de silice et des bases terreuses). 275. Aluminium (agent réducteur) 100, bain de fer 50. L'aluminium est chargé dans un creuset et fondu, puis on ajoute le fer que l'on fond aussi, on additionne du mélange titanifère pulvérisé et aggloméré en briques cubes ou cylindres. On modère le courant quand tout est fondu. Ensuite on élève la température pour homogénéiser la masse pendant une température assez constante ; 2° mélange titannifère 275 parties. Agent réducteur (carbone 35 à 37 %, aluminium 60 à 63 %) 95 parties. Bain de fer 125 parties. Le premier alliage contient de 40 à 62 % de titane, le second 29,64 %.

Procédé pour l'argenture d'objets métalliques, par Rosalowsky, rep. par Duvinage. — (Br. 299928. — 2 mai 1900. — 22 août 1900.)

Objet du brevet. — Poudre permettant d'argenter rapidement les objets métalliques.

Description. — Nitrate d'argent, 10 parties, sel marin 200, manganoborate 200, farine fossile 100, eau distillée 600.

Nouveau procédé de soudure à feu découvert, par Erste Æsterreichie Harlöth Unternehmung, rep. par Danzer. — (Br. 301067. — 8 juin 1900. — 24 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé de soudure consistant à recouvrir la partie à souder d'un mélange composé principalement de soudure de borax et de cuivre phosphoreux.

Description. — Enduire à l'enduit à souder les objets en fer, acier ou cuivre de la pâte suivante : soudure forte en grains fins 60,6 %, borax 18,3, cuivre phosphoreux pulvérisé 10, cire blanche 2,20, essence de térébenthine 9.

Pour laiton on prend : borax fondu 58,8 %, cire 9,5, essence 31,7 ; pour combler les inégalités du joint on prend : copeaux de fer 73 %, borax 10, pâte n° 1,17.

Procédé de soudure de l'aluminium sur la fonte, le fer et l'acier, par Société internationale des usines et fonderies d'aluminium, rep. par Klotz. — (Br. 31438. — 20 juin 1900. — 4 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à déposer sur le point à souder une couche de cuivre et à couler l'aluminium dessus.

Alliage pour coussinet antifriction, par Hendrick et Clamer, rep. par Grimont et Kastler. — (Br. 301713. — 29 juin 1900. — 11 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la fabrication d'un alliage contenant 7 % de plomb et plus de 20 % d'étain et le reste en cuivre. On fond le cuivre, on ajoute ensuite le plomb et l'étain.

Procédé pour souder les objets en aluminium, par Lange, rep par Assi et Gener. — (Br. 302333. — 20 juillet 1900. — 29 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à souder les parties nettoyées avec 1 partie d'aluminium et 2,5 d'étain.

Perfectionnements apportés à la préparation des alliages des métaux alcalins, par Jaubert, rep. par de Mestral. — (Br. 302651. — 21 juillet 1900. — 10 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer du sodium avec de la potasse ou réciproquement dans le vide à 200-300° C.

Description. — *Exemple :* 4 parties de soude bien sèche, 12 parties de potassium ou bien 8 parties de potasse et 5 parties de sodium.

Perfectionnements dans le traitement de minerais sulfurés complexes, par Kirk Patrich Picard, rep. par Thirion. — (Br. 302883. — 8 août 1900. — 16 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à griller d'abord le minerai de manière à le transformer en sulfates et oxydes qui distillent, puis à additionner de charbon 10 % pour réduire les sulfates et décomposer les sulfures formés en oxydes. Le fer, l'or, l'argent restent dans les cornues et sont isolés.

Procédé chimique d'extraction de l'étain des déchets de fer blanc et autres déchets qui en renferment, par Wertz Preto. — (Br. 303959. — 22 septembre 1900. — 21 décembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à attaquer les déchets par l'acide chlorhydrique à 22° de manière à avoir une solution contenant un excès d'acide, puis à ajouter du zinc qui précipite l'étain qui surnage le liquide et que l'on peut recueillir et comprimer en blocs.

Procédé électrométallurgique par le traitement des cuivres gris, par Simon, rep. par Josse. — (Br. 303973. — 22 septembre 1900. — 21 décembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé de traitement des cuivres gris et, en général, de tous les minerais contenant du cuivre, du plomb, de l'argent et de l'antimoine en proportions plus ou moins grandes. Il consiste : 1° A traiter le minerai par le sulfure de sodium de manière à ce qu'il y ait 3 molécules de sulfure sodique pour une d'antimoine. On opère à chaud ; on électrolyse la solution avec un courant de 4 à 6 milliampères par centimètre carré, le rendement est de 85 % ; 2° à griller le minerai lixivié. Si la proportion de plomb est considérable, on procède à une fusion de concentration pour matte et plomb d'œuvre. On élimine ainsi la plus grande partie du plomb ; 3° à traiter la liqueur d'électrolyse par l'acide sulfureux qui provient de la calcination du minerai. Il se précipite du soufre, et il y a formation d'hyposulfite. L'opération de la fonte pour matte au plomb d'œuvre est faite suivant les principes connus. Dans tous les cas il se produit du plomb d'œuvre qui entraîne une certaine quantité d'argent ; s'il n'y en a pas assez on en ajoute de manière à ce qu'il y ait 50 à 60 kilogrammes de

plomb pour 1 kilogramme d'argent. Les mattes pulvérisées préalablement sont traitées ensuite dans un four à mouffle pour grillage à chloruration oxydante. On les place après ce traitement dans des bacs dont le fond est garni de matière filtrante (coke ou scorie) On lave d'abord à l'eau chaude, puis avec les eaux acides provenant de la condensation des vapeurs de chloruration ; on réunit les eaux de lavage pour enlever les combinaisons solubles dans des bacs, on précipite l'argent par le cuivre et le cuivre par le fer.

POUDRES ET MATIÈRES EXPLOSIVES

Explosif ininflammable au chlorate de potasse mélangé de résines naturelles ou bien oxydées ou nitrées, par Turpin, rep. par de Mestral. — (Br. 296994. — 7 février 1900. — 23 mai 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger du chlorate de potasse avec des résines naturelles ou bien oxydées ou nitrées.

Description. — *Exemple :* 1° Chlorate de potasse 850. Résine naturelle 150 ; 2° chlorate de potasse 800. Résine oxydée ou nitrée 200.

Explosif résultant de la combinaison ou du mélange de l'acide picrique et des picrates avec l'acide borique et les borates, par Billet, rue, du Théâtre, 42 Paris. — (Br. 297225. — 16 février 1900. — 1er juin 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire dissoudre ensemble de l'acide borique et de l'acide picrique et a recueillir les cristaux qui se forment par refroidissement.

Description. — *Exemples :* Dissoudre 190 grammes de borate dans 1 000 centimètres cubes d'eau on chauffe à l'ébullition et l'on sature d'acide picrique. Il faut environ 170 grammes d'acide picrique. Par refroidissement, la masse se prend en cristaux que l'on recueille et sèche.

Perfectionnements aux explosifs, par Luck, rep. par Assi et Genès. — (Br. 297468. — 20 février 1900. 8 juin 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à remplacer totalement ou partiellement les nitrates de cellulose par d'autres éthers tels que l'acétate, le benzoate, le butyrate ou par des mélanges d'éthers de la cellulose.

Description. — *Exemples :* On mélange 75 parties de nitrocellulose à 13 % et d'azote avec 25 parties d'acétate de cellulose. On peut ajouter du nitrate de soude, de la binitrobenzine, de la nitroglycérine, etc., etc.

Nouvelles matières explosives, par Dr Hugo Alvisi, rep. par De Mestral. — (Br. 297676. — 28 février 1900. — 12 juin 1900.)

Objet du brevet. — Explosif composé de perchlorate d'ammoniaque et de houille.

Description. — *Exemple :* Canel Coal 12 parties, perchlorate d'ammoniaque 60 parties.

Procédé pour la production d'une nitrocellulose spécialement propre à la fabrication des explosifs, par Société dite Vereinigte-Köln Rottweiler Pulver Fabriken, rep. par Picard. — (Br. 398672. — 28 mars 1900. — 10 juillet 1900.)

Objet du brevet — Les lavages que l'on fait subir à la nitrocellulose dans l'eau froide, l'eau alcalinisée ou eau bouillante ne suffisent pas pour la rendre stable. Le procédé a pour but de traiter d'abord la cellulose, après nitration, par de l'eau froide jusqu'à élimination des acides. Ensuite la nitrocellulose fibreuse moulue ou granulée est additionnée de plusieurs fois son poids d'eau, puis chauffée dans une chaudière sous une pression pouvant aller jusqu'à 5 atmosphères — soit 3 atmosphères — pendant 6 heures, ce qui correspond à une température de 135° C. On lave ensuite à l'eau froide. Si on chauffe sous une pression de 5 atmosphères la nitrocellulose se transforme en poudre fine ou bien elle se trouve dans un état tel qu'un simple frottement suffit pour la pulvériser.

Procédé de fabrication d'un explosif de sûreté semblable à la dynamite, Kandler, rep. par Thirion. — (Br. 298674. — 27 mars 1900. — 10 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de remplacer la dynamite par un explosif ayant les mêmes qualités. On y parvient au moyen d'un explosif à base de nitrate de potassium ou de sodium ordinaire que l'on additionne d'une certaine quantité d'un hydrate de carbone nitré et ensuite d'un hydrocarbure nitré.

Description. — *Exemples :* 76 parties de nitrate de potassium, 4 parties de nitrocellulose nitrée, etc. 20 parties d'hydrocarbure nitré ; 2° 85 parties de nitrate de potassium, 3 parties d'hydrate de carbone nitré et 12 parties d'hydrocarbure nitré donnent un explosif très bon pour mines de charbon.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis

POUDRES ET MATIÈRES EXPLOSIVES

Perfectionnements apportés aux explosifs, par Société dite Alba Chemical Company, rep. par Brandon. — (Br. 299661. — 24 avril 1900. — 11 août 1900.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'explosifs consistant dans l'emploi de nitrate d'ammonium et de sodium, de fibres de bois, de vaseline, de soufre, de nitroglycérine et caractérisé par ce fait que l'oxygène disponible soit combiné avec les matières inertes. L'oxygène disponible est celui qui est mis en liberté par la décomposition des agents oxydants. La proportion de nitrate d'ammonium est telle qu'il puisse fournir 5 à 20 % d'oxygène disponible le reste de l'oxygène étant fourni par le nitrate de sodium.

Description. — Exemples :

Nitroglycérine	40	30	20	15	40	30	20	15
Fibres de bois	16	18	20	22	12	10	10	10
Nitrate de sodium	3	43	49	52	38	46	54	59
Nitrate d'ammonium	7	9	10	11	8	10	11	10
Vaseline	—	—	—	—	2	4	5	5
Soufre	—	—	—	—	—	—	—	1

Nouveau genre de poudre sans fumée, par Bernardon, rep. par Chassevent. — (Br. 301649. — 26 juin 1900. — 10 octobre 1900.)

Objet du brevet.— Procédé ayant pour but la préparation d'un colloïde pouvant servir comme poudre ou comme agent de cimentation ou agglutinant de poudres sans fumée consistant à soumettre à l'action d'un froid inférieur à celui de solidification de l'eau un mélange d'éther et de nitrocellulose soluble dans 2 parties d'éther et 1 d'alcool. La nitrocellulose se dissout, on laisse évaporer l'éther, le collodion obtenu est séché ou moulé.

Perfectionnements à la fabrication des matières fulminantes, par Ziegler, rep. par Blétry. — (Br. 302932. — 10 août 1900. — 19 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Addition de carbonate alcalino terreux aux matières fulminantes et substitution de l'azotate de baryum additionné de carbonate au chlorate.

Description. — Exemples : Fulminate de mercure 30 %, azotate de baryum 35, sulfure d'antimoine 25, carbonate de baryum 6, poudre de verre 4.

Perfectionnements apportés aux explosifs, par Führer, à Vienne (Autriche), rep. par Danzer. — (Br. 303423. — 30 août 1900. — 3 décembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à introduire de l'aluminium dans les mélanges explosifs pour en augmenter l'énergie. Le mélange fait d'après la formule ci-dessous est à recommander : $4AzH^4AzO^3 + Al^2 + C = 4Az^2 + 8O + Al^2O^3 + CO$.

Nouveaux explosifs, par Macar, ingénieur, rep. par Brandon. — (Br. 303423. — 17 août 1900. — 3 décembre 1900.)

Objet du brevet. — Explosifs militaires et industriels à base de nitrate de plomb.

Description. — Exemples : 1° Dinitroxylène 17 parties, nitrate de plomb 83 ; 2° Amido azobenzol 19 parties, nitrate de plomb 90 parties ; 3° Cellulose décanitrique 45 parties, nitrate de plomb 55 parties.

Nouveau procédé de préparation de matières explosives, par Bonnet, rep. par Thirion. — (Br. 303964. — 22 septembre 1900. — 21 décembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de dissolutions grasses de dérivés nitrés, azoïques, etc.

Description — Exemples : 1° Acide gras libre (acide stéarique) 12 parties, dinitrobenzol 8, chlorate de potassium 80 parties ; 2° Acide palmitique 6 parties, huile ou graisse 2 parties, dérivé picronitré (nitronaphtaline 10, acide picrique 2), perchlorate d'ammonium 80 ; 3° acide margarique 7, stéarate de méthyle 3, dinitrotoluène 15, perchlorate de potassium 3 ; 4° acide stéarique 6, nitronaphtaline 12, dinitritoluène 2, chlorate de potassium 80.

VERRERIE. — CÉRAMIQUE

Procédé pour la fabrication de glaces ou miroirs étamés avec ornementation coloriée par Wagner et Lorenz, rep. par Bert. — (Br. 299101. — 10 avril 1900. — 26 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tracer sur le tain avec un gabarit ou plusieurs gabarits, qui forment l'image, pour en enlever le tain à cette place, ensuite on passe sur toute la glace et sur la place désétamée un vernis transparent. On applique l'image à la manière des décalcomanies et on recouvre le tout d'un vernis protecteur.

Perfectionnements apportés à la fabrication de produits céramiques, par Levinski, rep. par Assi et Genès. — (Br. 299387. — 18 avril 1900. — 2 août 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer à la vapeur en autoclave les objets moulés faits avec de l'argile (terre glaise, marne, schistes argileux) et de la chaux (ou la chaux et le sable).

Description. — Exemples : 1° 2 volumes d'argile grasse, 0,6 de chaux 1 de sable ; 2° 2 volumes de schiste argileux, maigre, 0,4 de chaux, on pulvérise, on fait une pâte que l'on sèche et soumet à l'action de la vapeur d'eau sous pression.

Procédé de production d'un dépôt de cuivre miroitant sur le verre, par Raison Commerciale Chemische Morchensterne (Dr Weiskopf et C°), rep. par Armengaud aîné. — (Br. 300073. — 7 mars 1900. — 25 août 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire déposer sur des objets bien nettoyés du cuivre par réduction d'une solution alcaline de chlorure, de chlorure de cuivre additionné de chlorure de zinc et de chlorure de platine ou d'or, au moyen d'une solution de sucre, additionnée de glycérine et de formaldéhyde.

Description. — Exemple : 1° Solution métallique 100 parties en volume de chlorure de cuivre dissous dans cinq fois son poids d'eau distillée. Chlorure de platine 2, dissous dans dix fois son poids d'eau, chlorure de zinc 2, dissous dans cinq fois son poids d'eau, 50 parties de nitrate d'ammonium dissous à raison de 3 parties, dans 100 parties d'eau, 100 parties en volume de sel de seignette en solution dans deux fois son poids d'eau, 200 de soude caustique dissoute dans dix fois son poids d'eau ;

2° *Liqueur réductrice.* — 2 parties en volumes de sucre de canne en dissolution dans de l'eau distillée (1 : 20) 1 partie de glycérine dans eau distillée (1 : 10) 1 formaldéhyde, on mélange au moment du besoin 454 parties de solution n° 1 avec 100 parties de solution n° 2.

Procédé pour la fabrication de verres non transparents coloriés, par Knöspel, rep. par Duvinage. — (Br. 300380 (?) — 16 mai 1900. — 4 septembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la fabrication des verres noirs non transparents et colorés par du carbonate de potassium comme fondant et du phosphate de calcium, à remplacer le carbonate de potassium par un sel de baryum.

Nouvel émail « Appiani » sans étain pour céramique, par Appiani, rep. par Holcroft. — (Br. 300421 — 18 mai 1900. — 4 septembre 1900.)

Objet du brevet. — L'auteur indique le mélange suivant, sans donner les proportions : sable calciné, minium ou litharge, kaolin, sel commun, soude, potasse ou autre alcali, quartz ou marbre calciné.

Procédé pour la production de grès artificiel, par Société Wachtel, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 301838. — 3 juillet 1900. — 11 octobre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer le sable à une température de 100 et plus, puis de le mélanger encore chaud à de la chaux.

PHOTOGRAPHIE

Procédé pour l'obtention d'émulsions photographiques donnant des couches mates, par Société Anonyme des plaques et papiers photographiques Lumière et fils. — (Br. 296478. — 20 janvier 1900. — 9 mai 1900.)

Objet du brevet. — Addition de Kieselgühr, lavé et préparé, aux émulsions.

Procédé pour mettre à l'état pâteux les révélateurs photographiques, par Guilleminot et Bœspflig et Cie. — (Br. 296541. — 26 janvier 1900. — 11 mai 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner le révélateur de glycérine et de gomme ou non.

Préparation de papiers photographiques ou pellicules sensibles à la lumière, par Schœn, à Genève. — (Br. 296569. — 26 janvier 1900. — 12 mai 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'application de l'acide orthoamidosalicylique et de ses dérivés substitués pour obtenir des images photographiques.

Perfectionnements aux pellicules photo-transparentes et au moyen de les fabriquer, par Thornton et Rotwell, rep. par Litzelmann et Tailfer. — (Br. 298450. — 22 mars 1900. — 5 juillet 1900.)

Objet du brevet. — Fabrication de pellicules sur support dont on peut les séparer.

Description. — On prend un papier que l'on rend transparent par vernis, huile, gomme, etc., on le calandre et glace et on le recouvre d'une couche qui permet d'enlever la pellicule, telle que la gélatine, et d'une émulsion sensibilisée, après qu'une image a été obtenue sur la dite plaque. La couche, intermédiaire peut être : *a)* une composition préparée en dissolvant des sels d'aluminium ou de zinc à acides gras ou résineux ou leur mélange ou un hydrocarbure léger, puis en la solidifiant par dessiccation ; *b)* une solution de caoutchouc ; *c)* une solution de caoutchouc suivie de collodion ; *d)* une solution de laque ou vernis résineux résistant ; *e)* un enduit soluble dans l'eau comme la gélatine soluble.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

Table générale par ordre Alphabétique

DES

BREVETS ANALYSÉS DANS LE *MONITEUR SCIENTIFIQUE*

Pendant l'année 1901

A

Accumulateurs. — Traitement des masses épuisées des accumulateurs électriques, par Accumulatoren und Elektricitätswerk Act. Ges , p. 15. — Procédé pour recouvrir les électrodes d'accumulateurs d'une couche adhérente de peroxyde de plomb, par Beckmann, p. 16. — Masse de remplissage pour accumulateurs, par Knudsen, p. 16.

Acétone. — Préparation d'alcool isopropylique et de pinacone au moyen de l'acétone, par Merck, p. 37. — Perfectionnements au procédé de fabrication de l'acétone, par Hawliczek, p. 38.

Acétonalkamines. — Préparation d'acétonalkamines instables, par Chemische Fabrik. auf actien, p. 101.

Acétylène. — Procédé de purification de l'acétylène, par Wolff, p. 26. — Composition épurante pour l'acétylène, par Ernest et Philips, p. 26. — Récupération de l'eau et de la chaux formée dans la préparation de l'acétylène, par Schaefer, p. 28. — Préparation du carbure de baryum en vue de la production de la baryte et de l'acétylène, par Limb, p. 31. — Production simultanée de noir d'acétylène et de dérivés chimiques, par Hubou, p 62. — Procédé pour épurer les gaz hydrocarbonés, en particulier l'acétylène, par Exley, p. 146. — Composition pour épurer le gaz acétylène, par Goodwin, p. 146. — Procédé pour purifier l'acétylène, par Pfeiffer, p. 147. — Préparation de l'acétylène, par Kellner, p. 147. — Obtention de l'acétylène et des produits accessoires, par Atking, p. 147. — Purification de l'acétylène, par « Frankolin », Acétylen-Gas Reinigungs Gesellschaft, p. 296. — Procédé pour rendre l'emploi de l'acétylène moins coûteux, par Heil, p. 296. — Elimination des composés du fer volatils (ferrocarbonyle) contenus dans le gaz à l'eau, par Société internationale du gaz à l'eau, p. 296.

Acide acétique. — Préparation de l'acide acétique, par Behrens, p. 59. — Perfectionnement à la rectification de l'acide acétique, par United Alkali C° et Muspratt, p. 116. — Fabrication d'acide acétique au moyen d'acétate de chaux brut, par Chemische Fabrik Rhenania, p. 157. — Préparation de l'acide acétique, par Behrens, p. 157. — Fabrication de l'acide acétique, par Bœssneck, p. 211. — Fabrication d'acide acétique concentré au moyen d'acétate de chaux, par Behrens, p. 278.

Acides anthraniliques. — Préparation d'acides carboxyalcoylanthraniliques, par Farbenfabriken Bayer, p. 38. — Préparation d'acide cyanméthylanthranilique, par Farbwerke Mühlheim, p. 158. — Procédé pour obtenir de l'acide anthranilique, par Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont et Cie, p. 211. — Production de parfums de fleurs synthétiques, avec emploi d'éther méthylique de l'acide anthranilique, par Erdmann, p. 295. — Fabrication de l'éther méthylique de l'acide anthranilique, par Schimmel, p. 296.

Acide azotique. — Fabrication de l'acide azotique, par Crell, p. 19. — Utilisation des résidus de fabrication de l'acide azotique, par Claes, p. 280.

Acide borique. — Fabrication de l'acide borique et des chlorates, par Moore, p. 56. — Procédé pour fabriquer de l'acide borique au moyen de borates bruts, avec obtention simultanée de chlorates, par Eliston Moore, p. 157.

Acide carbonique. — Procédé pour remplir des récipients d'acide carbonique liquide, par W. et A. Raydt, p. 107. — Procédé et appareil pour obtenir de l'acide carbonique pur et autant que possible au moyen de gaz qui se dégagent dans la fermentation alcoolique, par Actien Gesellschaft für Treber-Trocknung et Grauang, p. 279.

Acide carboxylique. — Production d'acide phényl-o-carboxylique et de ses dérivés, par Société Farbwerke Mülheim vormals A. Leonhardt, p. 60.

Acide chlorhydrique. — Préparation d'acide chlorhydrique ou d'acide nitrique et de sulfate de sodium, par Daub, p. 55. — Production de l'acide chlorhydrique au moyen du chlore et de l'hydrogène, par Pataky, p. 55. — Préparation de l'acide chlorhydrique chimiquement pur, par De Haen, p. 61. — Fabrication de l'acide chlorhydrique par union directe du chlore et de l'hydrogène, par Pataky, p. 115. — Fabrication d'acide chlorhydrique chimiquement pur, par Fabrique C. de Haen, p. 278.

Acide cyanhydrique. — Production d'acide cyanhydrique au moyen d'acétylène et d'azote, par Hoyermann, p. 32.

Acide formique. — Préparation des anhydrides mixtes de l'acide formique et d'un autre acide gras, par Béhal, p. 37. — Préparation des éthers et amides de l'acide formique, par Behal, p. 98.

Acide gallique. — Fabrication de l'acide gallique, par Manufacture de produits chimiques et pharmaceutiques, p. 31. — Fabrication de l'acide gallique par fermentation directe, par de la Fontaine, p. 64.

Acide glyoxylique. — Procédé de préparation de l'acide p-amidophénylglyoxylique, de ses dérivés et homologues, par Raison commerciale C. F. Boerhinger et fils, p. 56. — Préparation d'acide paramidophénylglyoxylique, par Boehringer, p. 293.

Acide lactique. — Extraction de l'acide lactique des eaux résiduaires des fabriques de conserves, par Beckers, p 37. — Procédé de préparation de l'acide lactique de fermentation au moyen de substances sucrées ou amylacées, par Société anonyme des Manufactures de produits chimiques du Nord et Boullanger, p. 122. — Procédé de fabrication de l'acide lactique et des composés lactiques au moyen du sérum du lait, par Paul, p. 142. — Procédé pour produire de l'acide lactique au moyen de matières sucrées ou amylacées, avec emploi de champignons de moisissure, par Société anonyme des manufactures de produits chimiques du Nord et Boullanger, p. 162.

Acides nucléiques. — Fabrication d'acides nucléiques, par Farbenfabriken, p. 100.

Acide morphoxylacétique. — Préparation d'acide morphoxylacétique, par Knoll et Cie, p. 100.

Acide oléique. — Procédé de traitement des corps gras solides en vue de leur saponification accompagnée de la transformation de l'acide oléique en acides gras concrets, par Magnier, Brangier et Tessier, p. 44. — Procédé pour transformer en un acide solide l'acide oléique contenu dans les graisses et les huiles, par Wunder, p. 164. — Procédé propre à transformer l'acide oléique, contenu dans les graisses et les huiles, en acide sébacique solide, par Wunder, p. 175.

Acides oxycarboniques. — Préparation de dérivés des acides oxycarboniques, par Farbenfabriken, p. 292.

Acide phénylglycineorthocarbonique. — Obtention de l'acide phénylglycineorthocarbonique, par Farbwerke Mühlheim, p. 215. — Procédé pour préparer l'éther neutre de l'acide phénylglycineorthocarbonique, par Farbwerk Mühlheim, p. 215. — Obtention de l'acide phénylglycineorthocarbonique, par Farbwerke Meister, p. 292. — Préparation de l'acide phénylglycineorthocarbonique, par Vorlander et de Schilling, p. 299. — Fabrication de l'acide acétylphénylglycineorthocarbonique, par Badische anilin, p. 295.

Acide phosphorique. — Préparation d'acide phosphorique, par van Denbergh, p. 154.

Acide picrique. — Procédé pour la fabrication de l'acide picrique, par Wenghoffer, p. 142.

Acide pyroligneux. — Désinfection de poils d'animaux au moyen des vapeurs de l'acide pyroligneux, par Frank, p. 108.

Acide salicylglycolique. — Préparation d'acide salicylglycolique, par Knoll, p. 290.

Acide salicylique. — Préparation d'acide acétylsalicylique, par Farbenfabriken Bayer, p. 40. — Fabrication du salicylate du 4-diméthylamido-1-phényl-2 : 3-diméthyl-5-pyrazolone, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 62. — Préparation d'acides acidylsalicyliques, par Farbenfabriken, p. 97.

Acide acétylsalicylique, par Lederer, p. 158.

Acides sulfoniques. — Préparation d'acides amidophénylglycinesulfoniques et de leurs homologues, par Farbenfabriken Bayer, p. 38. — Préparation d'acides sulfoniques, par Lamberts, p. 38.

Acide sulfureux. — Récupération d'acide sulfureux, par Hodgkins et Sanford, p. 282.

Acide sulfurique. — Appareil de concentration de l'acide sulfurique, par Krell, p. 16. — Appareil pour la concentration de liquides, en particulier de l'acide sulfurique, par Guttmann, p. 17. — Fabrication de l'acide sulfurique, par Potus, p. 54. — Nouveau procédé de fabrication de l'acide sulfurique, par Raynaud et Pierron, p. 141. — Appareil pour concentrer l'acide sulfurique, par Krell, p. 211. — Procédé et appareil pour fabriquer de l'acide sulfurique de haute concentration, par Kessler, p. 279.

Acides tartroniques. — Préparation d'acides aminophényltartroniques, par Boehringer, p. 36. — Préparation des acides aminophényltartroniques, par Raison commerciale Boehringer et fils, p. 54. — Préparation des acides oxyphényltartroniques, par Raison commerciale Boehringer, p. 60. — Préparation d'acides oxyphényltartroniques, par C. F Boehringer et fils, p. 99. — Préparation d'acides amidotartroniques de la série aromatique, par Boehringer, p. 292. — Préparation d'acides oxytartroniques, par Boehringer, p. 292.

Acide urique. — Préparation d'un acide β-méthylurique, par Fischer, p. 35. — Préparation d'acide triméthylpseudo-urique, par Boehringer et fils, p. 155.

Acier. — Nouvel alliage d'acier, son procédé de trempe, par Trémulot, p. 223. — Fabrication et trempage de l'acier et des pièces finies qui en sont formées ainsi que les dispositifs et appareils nécessaires à la production, par Andrews, p. 223. — Perfectionnement dans la fonte d'acier et dans sa fabrication, par Lundin, p. 223 et 224. — Perfectionnements apportés à la fabrication de l'acier sur sole, par Monnel, p. 224. — Procédé de carburation de l'acier, par Maurer, p. 224. — Liquide pour durcir l'acier, par H. Arzberger, p. 273.

Acroléine. — Procédé pour stabiliser les solutions d'acroléine, par Kalle et Cie, p. 34.

Albumines. — Préparation d'albumine du sang incolore, par Holtschmidt, p. 40. — Préparation d'albumines fluorées, par « Pharmaceutisches Institut », L. W. Gans, p. 100. — Procédé d'extraction de l'albumine de la levure au moyen de l'éther et son utilisation comme substance alimentaire, par Buchner et Gruber, p. 122. — Procédé de conservation des albuminoïdes de la viande à l'état soluble, par Hamilton et Linley, p. 123. — Procédé pour préparer des matières albuminoïdes fluorées, par Pharmaceutische Institut, Gans, p. 168. — Préparation de dérivés bismuthiques des matières albuminoïdes, par Kalle et Cie, p. 168. — Concentration des solutions d'albumine, par Gürber, p. 285. — Fabrication d'albumine et de peptone exempte de matières minérales, par Chemische fabrik von Heyden, p. 286. — Fabrication d'albumine incolore, par Holtschmidt, p. 286. — Procédé pour enlever la saveur amère aux lupins et pour extraire de ceux-ci des albumines exemptes de matières amères, par Tropon-Gesellschaft, p. 286. — Préparation de composés insipides de brome, de tannin et d'albumine, par Actiengesellschaft für anilin fabrication, p. 289.

Albuminoïdes. — Procédé pour extraire une matière albuminoïde pure de la farine de graines de coton et d'autres graines végétales analogues, par Schwartz et Wulkan, p. 61. — Préparation d'albuminoïdes non coagulables, par A. Classen, p. 97. — Procédé pour obtenir des matières albuminoïdes bromées, par Pharmaceutisches Institut Gans, p. 220. — Obtention de matières albuminoïdes chlorées, par Pharmaceutisches institut Gans, p. 220. — Purification de matières albuminoïdes, par Eiweiss und Fleisch-Extract Cie, p. 285.

Albumoses. — Perfectionnement au procédé de fabrication des albumoses exemptes de peptones, par Finkler, p. 40.

Alcalis caustiques. — Procédé pour la caustification des alcalis, par Peniakoff, p. 16. — Préparation d'alcalis caustiques, de terres alcalines ou de leurs aluminates, par Projahn, p. 17. — Procédé pour obtenir des alcalis caustiques par électrolyse ignée, par Acker, p. 210. — Procédé et appareil pour obtenir des alcalis caustiques par électrolyse ignée, par Acker, p. 212. — Obtention électrolytique de composés alcalins pouvant facilement être transformés en alcalis caustiques et de chlore ou de composés de soufre et de chlore, etc., par Wunder, p. 213. — Appareil pour la production d'alcali caustique et d'un halogène gazeux, par Acker, p. 281.

Alcool. — Perfectionnement à la fabrication de l'alcool et de la levure, par Head, p. 24. — Désinfection de poils, etc., au moyen de vapeurs de têtes de rectification d'alcool, par Frank, p. 108. — Procédé de fabrication d'eaux-de-vie aromatiques au moyen de moûts artificiels, par Barbet, p. 124. — Procédé de vieillissement des liquides alcooliques, par Hasbrouck, p. 124. — Procédé pour brûler l'alcool sans danger, par Kern, p. 147. — Procédé pour améliorer l'efficacité du charbon de bois et du noir animal employés pour filtrer les liquides alcooliques, par Pampu, p. 162. — Purification de l'alcool au moyen de manganates insolubles et du courant électrique, par Lavollay et Bourgoin, p. 162. — Traitement des boissons alcooliques par des manganates et le courant électrique, par Lavollay et Bourgoin, p. 162. — Epuration des flegmes, par Lavollay et Bourgoin, p. 172. — Procédé pour oxyder les huiles essentielles contenues dans les liqueurs alcooliques, par The Spink Lequor, p. 172. — Liquéfaction des matières amylacées employées en brasserie et en distillerie et à la fabrication des sirops, par Société anonyme l'Alliance universelle, p. 172. — Purification électrolytique de l'alcool brut, par Lavollay et Bourgoin, p. 287. — Epuration de l'esprit de vin, par Sélivanovsky, p. 287.

Alcool phénylpropylique. — Séparation d'alcool phénylpropylique pur de ses mélanges avec l'alcool cinnamique, par Schimmel et Cie, p. 148.

Aldéhydes. — Production d'aldéhydes aromatiques, par Société anonyme des produits Bayer, p. 41. — Préparation d'aldéhydes aromatiques amidées, par Boehringer et fils, p. 155. — Aldéhyde nitrotoluique, par Société chimique des usines du Rhône, 2 brevets, p. 156. — Composé acéto-

nique de l'aldéhyde nitrométatoluique, par Société chimique des usines du Rhône, p. 156. — Procédé d'obtention de dérivés des oxy-aldéhydes aromatiques, par Farbenfabriken, p. 291. — Préparation de dérivés aldéhydiques chlorés, par Farbenfabriken, p. 298.

Aldéhyde formique. — Procédé de conservation de la viande au moyen d'aldéhyde formique, par Chemische Fabrik Schering, p. 23. — Appareil pour désinfecter au moyen de la formaldéhyde, par Schneider, p. 36. — Production de vapeurs d'aldéhyde formique, par Trillat, p. 98. — Désinfection au moyen de vapeurs de formaldéhyde, par Société marseillaise d'hygiène publique et de désinfection, p. 108. — Désinfection au moyen de l'aldéhyde formique, par Chemische Fabrik auf Actien, p. 169. — Composé renfermant de la formaldéhyde et un dérivé sulfoné d'un hydrocarbure sulfuré, par Ichthyol Gesellschaft, p. 293. — Procédé pour ramener à l'état pulvérulent les produits de condensation de l'aldéhyde formique et du gaïacol ou de la créosote, par Spiegel, p. 293. — Fabrication de composés de tannin, d'aldéhyde formique et d'albumine, par Chemische Schering, p. 299. — Préparation de nouvelles bases au moyen d'anhydroformaldéhydeaniline et de ses homologues, par Erdmann, p. 299.

Aldoximes. — Préparation d'aldoximes aromatiques, par Ziegler, p. 39.

Alliages. — Préparation de métaux ou d'alliages de métaux peu fusibles, par Dœllner, p. 109. — Nouvel alliage, par Guild, p. 110. — Fabrication d'alliages, par Société anonyme Commentry-Fourchambault, p. 150. — Réduction des oxydes métalliques avec production ou non d'alliages, par Blackmore, p. 275. — Fabrication d'un nouvel alliage de métaux, par Weidner, p. 301. — Nouvel alliage de cuivre et de zinc, par Rookenstein, p. 302. — Alliage pour coussinet antifriction, par Hendrick et Clamer, p. 303.

Allocitral. — Préparation d'un allocitral, par W. Krauth, p. 98.

Alloxane. — Fabrication de produits de condensation de l'alloxane et des phénols, par Bœhringer, p. 57. — Produits de condensation de l'alloxane avec les phénols polyatomiques, par C. F. Bœhringer et fils, p. 98. — Produits de condensation de l'alloxane avec les phénols, par C. F. Bœhringer et fils, p. 98. — Produits de condensation de l'alloxane avec les phénols, par Bœhringer, p. 292.

Allumettes. — Traitement du phosphore rouge pour la préparation des allumettes, par Thompson, p. 28. — Préparation d'une masse inflammable pour la fabrication des allumettes, par Trachsel, p 28. — Perfectionnements à la fabrication des allumettes chimiques, par Akester, p. 28. — Fabrication des allumettes au sesquisulfure de phosphore, par Blanc, p 51. — Fabrication d'allumettes sans phosphore et inflammables par friction sur toutes surfaces, par Foy et Kirschner, p. 52. — Genre d'allumettes et son procédé de fabrication, par Rosenthal, p. 52. — Nouvelles allumettes ou allumettes perfectionnées, par Jones et Batès, p. 52. — Procédé de préparation de surfaces pour l'inflammation d'allumettes de sûreté, par Craveri, p. 128. — Composition inflammable pour allumettes, par L. et A. Purgotti, p. 145. — Préparation de masses inflammables sans phosphore, par Truillet, p. 145. — Masse inflammable pour allumettes de sûreté, par Priester, p. 146. — Préparation d'une masse inflammable pour allumettes, par Deissler, p. 218. — Masse inflammable pour allumettes, par Laudin et Jernander, p. 219. — Masse pour allumettes, par Laudin et Jernander, p. 297. — Fabrication d'allumettes exemptes de phosphore et s'allumant par frottement contre n'importe quelles surfaces, par Lenwig, Foq. et Kirschner, p. 297.

Alumine. — Procédé d'extraction de l'alumine des roches alumineuses, par Compagnie générale l'Alumine, p. 117. — Procédé de préparation d'alumine, par Hall, p. 118. — Procédé pour obtenir de l'alumine pure de la bauxite, par Hall, p. 141. — Perfectionnement dans la fabrication d l'alumine, par Hall, p. 141. — Préparation simultanée d'alumine, de plâtre, de sulfate de baryte, chlorure de calcium, par Rothberg, p. 154. — Alumine purifiée et cristallisée, par Hall, p. 276.

Aluminium. — Production de précipités résistants sur l'aluminium, par Mies, p. 47. — Procédé de placage de l'aluminium, par Ryan, p. 47. — Perfectionnements dans les alliages d'aluminium et dans la fabrication de pièces coulées avec ces alliages, par Adams, p. 47. — Nouveau métal aluminium et argent, dit « Argentalum » et son procédé de fabrication, par Barazer, p. 48. — Nouveau genre d'alliages d'aluminium et de cobalt, par Baudelet, p. 48. — Procédé pour augmenter les qualités mécaniques de l'aluminium, par Deutsche Magnalium Gesellschaft, p. 109. — Procédé pour recouvrir l'aluminium de dépôts galvaniques d'autres métaux, par Mies, p 110. — Alliage d'aluminium, par Mach, p. 111. — Procédé pour souder l'aluminium, par Heraus, p. 210. — Procédé pour souder l'aluminium aux métaux précieux, par Héraus, p. 210. — Application de l'aluminium sur le fer, la fonte et l'acier, par Schiele et Boisselot, p. 223. — Procédé pour souder les objets en aluminium, par Lange, p. 275. — Purification de la Bauxite, par Hall, p. 276. — Purification des oxydes d'aluminium, par Hall, p. 276. — Purification de l'aluminium, par Pittsburg Reduction C°, p. 277. — Enrichissement des minerais ferroaluminium en vue de l'extraction de l'alumine pure et de ses dérivés ou de la fabrication directe de l'aluminium métallique et certaines qualités, par Peniakoff, p. 301. — Procédé de soudure de l'aluminium sur la fonte, le fer et l'acier, par Société générale des usines et fonderies d'aluminium, p. 303. — Procédé pour souder les objets en aluminium, par Lange, p. 303.

Amalgamation. — Procédé d'amalgamation, par Lagarrigue, p. 111.

Amides. — Préparation des amides, par Ewan, p. 281.

Amidocétones. — Préparation de dérivés alcalins des amidocétones cycliques, par Merck, p. 299.

Amidon. — Perfectionnement à la préparation de l'amidon et de produits de dédoublement sucrés au moyen du marron d'Inde, par Cross et Remington, p. 23. — Procédé pour empêcher l'encrassement des tamis employés dans la fabrication de l'amidon, de la fécule de pomme de terre ou dans la distillerie, par Ruprecht, p. 24. — Désagrégation partielle de l'amidon, par Bellmas, p. 216. — Procédé pour extraire l'amidon et l'albumine du maïs au moyen d'alcool contenant de l'alcali, par Wulkan et Straetz, p. 216. — Préparation de l'amidon soluble, par Fol, p. 217.

Amidures alcalins. — Préparation d'amidures de métaux alcalins, par Deutsche Gold-und-Silberscheideanstalt, p. 156.

Amines. — Préparation de dérivés bromoiodés des composés azotés organiques et préparation de la dibromodiiodohexaméthylènetétramine, par Mouneyrat, p. 31. — Procédé pour alcoyler les bases aliphatiques ou aromatiques, par Farbwerke Meister Lucius et Brüning, p. 36. — Préparation de dérivés de l'hexaméthylènetétramine, par Stange, p. 40. — Procédé pour obtenir des bases oxybenzylamines et benzylamines hydrogénées et pour la transformation de ces dérivés en aldéhydes cycliques hydrogénées (terpène aldéhyde), par Société parisienne de couleurs d'aniline, p. 54. — Préparation de bases aromatiques, par Erdmann, p. 300.

Ammoniaque. — Procédé de fabrication de l'ammoniaque au moyen de la vase marine (seeschlick), par Deutsche Ammoniakwerke, Société anonyme, p. 117. — Procédé de décomposition du chlorure d'ammonium par la magnésie, par Nœf, p. 117. — Extraction de l'ammoniaque du limon de mer, par Deutsche Ammoniakwerke Gesellschaft, p. 153.

Anhydrides. — Perfectionnement à la préparation des anhydrides, par Dubosc et Kessler, p. 142. — Fabrication de l'anhydride sulfurique, par Clemm et Verein Chemischer Fabriker, p. 32.

Anhydrides d'acides mixtes — Préparation d'anhydrides d'acides mixtes, par Knoll et Cie, p. 156.

Anhydride phénoxyacétique, par Chemische Schering, p. 289.

Anhydride sulfurique. — Perfectionnement à la fabrication d'anhydride sulfurique, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 114. — Procédé de fabrication d'anhydride sulfurique, par Badische anilin und Sodafabrick, p. 115. — Préparation de l'anhydride sulfurique au moyen de substances de contact, par Hasenbach représentant Verein chemischer Fabrik, p. 154. — Appareil pour fabriquer l'anhydride sulfurique, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 211. — Procédé pour la fabrication de l'anhydride sulfurique, par Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, p. 211. — Fabrication d'anhydride sulfurique par l'échauffement des corps dits de contact, par Briegelb, p. 278. — Préparation d'anhydride sulfurique, par Farbwerke Meister, p. 281.

Antipyrine et dérivés. — Préparation de 4-diméthylamidophényldiméthylpyrazolone, par Farbwerke Meister Lucius et Brüning, p. 36. — Préparation de produits condensés de la phényldiméthylpyrazolone avec les amines aromatiques primaires, par Silberstein, p. 37. — Fabrication de dérivés chlorés des composés du groupe des pyrazolones, par Farbenfabriken Bayer, p. 38. — Préparation de camphorate de phényldiméthylpyrazolone, par Farbwerke Meister, p. 290. — Fabrication de 1-phényle-2-3-diméthyle-5-thiopyrazolone, par Michælis, p. 300.

Antiseptiques. — Préparation d'antiseptiques et de désinfectants, par Flanner, p. 40. — Préparations médicinales (antiseptiques) dérivées de combinaisons phénoliques, par Brissonnet, p. 40. — Perfectionnement à la fabrication des antiseptiques, par Stafford Chemical Company, p. 40. — Procédé de préparation d'un nouvel antiseptique pouvant être utilisé pour la désinfection des locaux, ou autres applications, par Pallière, p. 142. — Fabrication d'un nouveau produit pharmaceutique, par Farbenfabriken, p. 158. — Procédé pour préparer des corps gras et des huiles antiseptiques, par Fennor Hesketh, p. 168. — Préparation d'un savon mercuriel antiseptique, par de Rad, p. 168. — Préparation d'une chloroxyquinoline iodée, par Basler chemische fabrik, p. 169. — Nouveaux antiseptiques, par Schaefer, p. 169.

Anthracène. — Procédé de purification de l'anthracène brut avec récupération du corps employé comme épurant, par Wirth, p. 141.

Argent. — Procédé pour déplacer l'argent de ses sels haloïdes, par Escales, p. 110. — Préparation de composés d'argent solides, alcalins et ne coagulant pas l'albumine, par Chemische Schering, p. 289.

Argenture. — Procédé pour l'argenture d'objets métalliques, par Rosalowsky, p. 303.

Asphalte. — Préparation d'une masse peu fusible au moyen de l'asphalte, par Vereinigte Elektricitäts Actien Gesellschaft, p. 15. — Asphalte artificiel, par Weldick, p. 295.

B

Baking-powder. — Préparation de Baking-powder, par Patten, p. 293.

Baryte. — Fabrication de la baryte caustique anhydre, par Martin, p. 59. — Procédé électrolytique de fabrication de la baryte hydratée, par Brochet et Ranson, p. 64.

Baumes. — Procédé pour purifier les produits de distillation des baumes contenant de l'acide benzoïque et de l'éther cinnamique, par Evers, p. 169.

Balsocristol. — Sels parfumés hygiéniques, antiseptiques, désinfectants dénommés « balsocristol », par Clinchant, p. 176.

Benzidines. — Préparation électrolytique des benzidines, par Löb, p. 151. — Préparation électrolytique des benzidines, par Chemische Fabriken vorm Weillert-er-Meer, p. 151.

Beurre. — Fabrication d'un beurre de conserve avec emploi du mélange d'acides gras extraits du beurre, par Poppe, p. 285.

Bicarbonate de potassium. — Procédé de préparation de bicarbonate de potassium, par Goldschmidt, p. 118. — Fabrication du bicarbonate de potasse, par Goldschmidt, p. 153.

Bichromates alcalins. — Fabrication des bichromates alcalins, par Spence, Schearer et Craig, p. 63. — Procédé de fabrication de bichromate de sodium exempt de sulfate, par Wedeking, p. 114.

Bière. — Fabrication d'une boisson non alcoolique, contenant du gaz carbonique, au moyen de la bière ou d'autres liquides fermentés, par Muller, p. 124. — Procédé pour régler l'aération du moût de bière, par Meyer, p. 163.

Bioxyde de sodium. — Préparation des hydrates de bioxyde de sodium et leur emploi, par Jaubert, p. 31.

Bismuth. — Préparation de sels doubles de bismuth avec l'acide lactique et un acide tannique, par Société chimique des Usines du Rhône, p. 37. — Extraction du bismuth de ses minerais, par Ranald, p. 110.

Bitartrate de potasse. — Procédé d'extraction du bitartrate de potasse des lies de vin, par Gladysz, p. 118.

Blanc de plomb. — Fabrication de blanc de plomb, avec emploi de tambours tournants, par de la Fontaine, p. 154.

Blanchiment. — Blanchiment par l'eau chlorée, par Jespersen, p. 104. — Procédé pour blanchir les textiles, en particulier les déchets de laines, par Oldroyd, p. 104. — Blanchiment de la laine et des lainages, par Florin et Lagache, p. 104. — Perfectionnement dans le blanchiment des matières textiles végétales, par Cross et Parker, p. 143. — Nouveau procédé de blanchiment des matières textiles et végétales fondé sur l'emploi d'une solution d'acide hypochloreux, par Lagache, p. 144. — Procédé de blanchiment, par Lodge et Prost, p. 209. — Procédé de blanchiment, par Cross et Parkes, p. 283. — Mélange pour laver et blanchir, par Bartelt, p. 283.

Bois. — Procédé pour imprégner le bois et autres matériaux analogues, par Buchner, p. 21. — Préservation du bois, par Lebioda, p. 108. — Procédé et appareil pour la carbonisation continue et méthodique du bois, par Grœndal, p. 120. — Procédé pour durcir le bois et le rendre à la fois hydrofuge et ignifuge, par Willner, p. 121. — Procédé de distillation sèche du bois, de la tourbe et autres substances analogues, par Weyland, p. 121. — Procédé de distillation sèche des bois, charbons de terre, tourbes, et autres analogues dans une cornue tournante, par Larsen, p. 128 — Préparation d'une masse pouvant remplacer le bois, la corne, la porcelaine, etc., par Bültemann, p. 159. — Procédé pour empêcher l'éclatement du bois, par Wallof, p. 159. — Procédé pour préparer du bois artificiel, par Krobaneck et König, p. 160. — Traitement du bois de chauffage, par Douglass, p. 160. — Procédé pour produire de la matière ligneuse brune, par Zacharias, p. 160. — Fabrication du bois artificiel, au moyen de carton, papier, etc., et de soufre, par Benett et Appleyard, p. 160. — Procédé pour obtenir du charbon compact au moyen de résidus de la distillation sèche du bois, des briquets, des déchets, etc., par Th. et Ad. Frederking, p. 212. — Distillation sèche de bois et autres substances organiques solides, par Weissbein, p. 280. — Production d'une matière pour recouvrir le plancher ou pour usages analogues, par Mayke et Fabrique M. Langheinrich' p. 283. — Distillation du bois pour la production de charbon de bois et récupération des sous-produits, par Bilfinger, p. 286. — Appareil pour la distillation du bois, par Gilmer, p. 287.

Boissons. — Procédé pour préparer une boisson alcoo-

lique au moyen de miel et de petit lait, par Bernstein, p. 217.

Borate de soude. — Préparation de borax et de nitrate d'ammonium, par Bigot, p. 19.

Brasage. — Procédé de brasure et fourneau à fusion pour braser divers objets, par Société Erste Œsterreichische Harlöth Unternehmung, p. 224.

Briquettes. — Procédé de briquetage des poussières de houille au moyen d'empois d'amidon, par Dumont du Boitel, p. 296.

C

Cacao. — Procédé pour détruire la matière amylacée du cacao, par Apt, p. 124. — Procédé pour détruire l'amidon dans le cacao, par Apt, p. 163.

Café. — Conservation du café, par Lorenz, p. 163.

Caféine. — Préparation de dérivés de la 3 : 1 hydroxy-caféine, par Boehringer, p. 35. — Préparation de méthoxy-caféine ; par Bœhringer et fils, p. 155. — Fabrication d'un produit soluble contenant de la caféine et de la quinine, par Schröder et Kramer, p. 288.

Caoutchouc. — Procédé de traitement de déchets de caoutchouc, par Rickmann, p. 25. — Dévulcanisation du caoutchouc, de la gutta ou autres analogues, par Theilgaard, p. 26. — Procédé pour extraire le caoutchouc ou la gutta-percha des organes des végétaux, par Deiss, p. 25. — Préparation de mélanges analogues au caoutchouc durci, par The Kuma Company, p. 26. — Nouvelle gomme élastique dite synthétique (caoutchouc ou gutta synthétique), par Turpin, p. 44. — Procédé d'extraction du caoutchouc et de la gutta-percha purs des végétaux, par Krusmann, p. 44. — Nouveau mode de coagulation du caoutchouc, par Société Bapst et Hamé, p. 45. — Matière s'ajoutant au caoutchouc et son procédé de fabrication, par Chase, p. 45. — Procédé de fabrication d'un substitut (factice) pour le caoutchouc, par Sharps et Chase, p. 125. — Procédé de préparation d'un caoutchouc factice, par Verbecknoes, p. 126. — Centrifuge pour séparer le caoutchouc contenu dans le latex des plantes à caoutchouc, par Société Bapst et Hauret, p. 164. — Procédé pour séparer le caoutchouc contenu dans le latex, par Société Bapst et Hauret, p. 164. — Procédé pour régénérer le caoutchouc tendu, par Caselmann, p. 164. — Procédé d'extraction du caoutchouc des parties végétales, par Armand-Godefroy-Lebeuf, Verneuil et Wehry, p. 164. — Procédé pour obtenir des masses ressemblant au caoutchouc au moyen de produits végétaux oléagineux, par Barwinkel, p. 165. — Matière ressemblant au caoutchouc, par Steenstrup, p. 165. — Caoutchouc synthétique, par Brandeis, p. 165. — Produits pouvant remplacer le caoutchouc, par Cordner, p. 165. — Extraction du caoutchouc, par Arnaud, Godefroy-Lebeuf, Verneuil et Wehry, p. 175. — Production par synthèse du caoutchouc, par Cordner, p. 175. — Traitement des écorces sèches de plantes caoutchoutifères pour en extraire le caoutchouc, par Hamet, p. 175. — Nouvelle matière élastique et son procédé de préparation, par Piampolini, p. 176. — Nouveau produit pour la conservation du caoutchouc vulcanisé et son procédé de fabrication, par Rivaud, p. 176. — Procédé pour la dévulcanisation du caoutchouc, par Hudson Marks, p. 216. — Procédé pour préparer un succédané du caoutchouc et de la gutta-percha, par Zühl et Eidenmann, 2 brevets, p. 216. — Récupération du solvant dans le procédé dit d'immersion, par Zieger et Wiegand, p. 294. — Fabrication d'une matière pouvant être ajoutée au caoutchouc, par Chase, p. 294. — Procédé de régénération du caoutchouc, par Brimmer, p. 294. — Dévulcanisation du caoutchouc, par Martes, p. 295. — Préparation d'un corps analogue au caoutchouc et à la gutta-percha, par Ives, p. 295.

Carbonates alcalins. — Procédé de fabrication de carbonate alcalin au moyen du silicate alcalin et du carbonate de chaux, par Mols et Crispo, p. 118. — Procédé pour fabriquer des carbonates alcalins au moyen de métasilicates alcalins et de carbonate de chaux, par Mols et Crispo, p. 153.

Carbonate de plomb. — Fabrication du carbonate de plomb $PbCO^3$ ou $2PbCO^3H^2O$ (blanc de céruse), par Corbert, p. 61.

Carbonate de strontium. — Procédé de fabrication de carbonate de strontium à l'aide de sulfate de strontium, par Bresler, p. 212. — Production de carbonate de strontiane au moyen de sulfate de strontiane, par Bresler, p. 278.

Carbone. — Fabrication du carbone, par Dr Frank, p. 55.

Carborundum. — Fabrication d'articles en carborundum, par Fitzgerald, p. 280.

Carburation des gaz. — Appareil de carburation, par de Roussy de Sales, p. 147. — Appareil de carburation, par « Brilliant » Luftgaz-merke Frisch et Cie, p. 147.

Carbures alcalino-terreux. — Procédé pour fabriquer des carbures alcalino-terreux au moyen des sulfates ou sulfures correspondants, par Limb, p. 156.

Carbure de calcium. — Fabrication de comprimés de carbure de calcium, par Starke, p. 31. — Fabrication du carbure de calcium et autres produits de la réduction des oxydes par le carbone, par Hulin, p. 31. — Application du carbure de calcium à l'extraction des métaux, de leurs minerais ainsi qu'au nettoyage des métaux, par Siemens et Halske, p. 48. — Mélange spécial pour la production de gaz, par The Worsnoys et Cᵒ Limited et Hodyson, p. 113. — Procédé pour protéger le carbure de calcium de l'action de l'humidité et régulariser sa décomposition au contact de l'eau, par Wornsop, p. 146. — Procédé pour préparer un carbure mélangé de chlorure de calcium, par Borch et Lauritz, Peterssen Hoïd, p. 147. — Production simultanée de carbure de calcium et de siliciure de fer, par Rathenau, p. 276. — Procédé pour obtenir du carbure de calcium exempt de silicium, au moyen de matières premières siliceuses, avec obtention simultanée de ferrosilicium ou autres composés métalliques de silicium, par Rathenau, p. 278. — Procédé pour rendre insensible à l'action de l'humidité atmosphérique le carbure de calcium, par Wornsop, p. 296. — Préparation d'un carbure qui ne se décompose pas à l'air, par Orlowski, p. 297. — Obtention de carbures qui n'offrent aucun danger d'explosion lors de la préparation du gaz, par Toby et Borch, p. 297.

Carton. — Procédé pour incorporer de l'acide silicique aux cartons d'amiante ou autres, par Graham, p. 161. — Procédé pour fabriquer des cartons destinés particulièrement à la couverture des toits et au revêtement des murs, par Lohège, p. 213. — Cartons composés de plusieurs couches, par Andernach, p. 283.

Caséine. — Fabrication d'un aliment au moyen de la caséine de lait, par Just, p. 24. — Préparation d'un acide contenant du phosphore et de l'azote, dérivé de la caséine, par Knoll et Cie, p. 99. — Préparation de ciments de caséine, par Wenck, p. 108. — Procédé de fabrication d'un aliment à base de caséine facile à digérer, par Sell, p. 124. — Préparation de caséines solubles à l'aide de citrates, par Nutricia, Gesellschaft zur Herstellung von Kindermilch, p. 124. — Caséine imperméable, par Chemische Fabrik auf Actien, p. 157. — Procédé pour préparer un produit à base de caséine qui s'émulsionne par la cuisson, par Actien Gesellschaft für Anilin Fabrication, p. 217. — Procédé pour précipiter la caséine au moyen d'acide éthylsulfurique, par Riegel, p. 220. — Procédé pour obtenir des combinaisons solubles d'alcaloïdes et de caséine, par Chemische Fabrik

Rhenania, p. 220. — Obtention de caséine de lait à l'état sec et poreux, par Just, p. 286.

Celluloïd. — Fabrication de plaques ou lames minces très résistantes en celluloïd, par Hecker, p. 25. — Procédé de coloration du celluloïd, par Monin, p 30. — Fabrication de revêtements, enveloppes, enduits, pellicules, plaques et ustensiles semblables en celluloïd au moyen de la cellulose nitrée et de dérivés sulfonés aromatiques, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 32. — Celluloïd ininflammable (Sécurite), par Peschard et Mestrallet, p. 56. — Procédé d'imitation d'écailles et de corne en celluloïd, par Degroïde, p. 57. — Fabrication du celluloïd, par Société Neumann Marx et Desvaux, p. 60. — Préparation d'une substance analogue au celluloïd pour la fabrication de plaques photographiques, par Kohl, p. 102. — Procédé de préparation d'une substance destinée à remplacer le celluloïd, par Thornton et Rothwell, p. 126, 2 brevets. — Procédé de préparation d'une substance analogue au celluloïd, par Farbwerke, p. 127. — Liquide dissolvant pour surfaces de celluloïd, par Petit, p. 127. — Substitution de la naphtaline au camphre dans la fabrication du celluloïd, par Société générale pour la fabrication des matières plastiques, p. 165. — Procédé pour obtenir des masses ressemblant au celluloïd, par Zühl et Eisenmann, p. 165. — Production d'une masse pouvant remplacer le celluloïd, etc., par Thornton, Altringham et Seymoure-Vothwell, p. 165. — Procédé pour obtenir des produits ayant les propriétés du celluloïd, par Zühl et Eidenmann, p. 216. — Traitement des surfaces en celluloïd, par Petit, p. 216. — Préparation de celluloïd, par Benjamin, p. 284. — Fabrication d'une masse semblable au celluloïd, par Zühl et Eisemann, p. 294.

Cellulose. — Préparation de cellulose hydroxycuivrique, soluble dans l'ammoniaque, par Bronnert, p. 20. — Procédé pour enlever la résine du bois dans le but d'approprier la cellulose à la fabrication du papier, par Muller, p. 21. — Perfectionnements apportés dans le traitement des fibres et tissus de cellulose, par Aykroyd et Krais, p. 42. — Dissolutions de cellulose au moyen de l'ammoniaque et du cuivre, par Thiele, p. 60. — Fabrication de la cellulose acétylée, par Lederer, p. 63. — Procédé d'obtention d'acétylcellulose, par L. Lederer, p. 98. — Procédé de préparation de solutions de cellulose dans le réactif cupro-ammonique, par Société générale pour la fabrication des matières plastiques, p. 121. — Procédé pour rendre la cellulose incombustible, par Winter, p. 121. — Fabrication des articles creux en cellulose, par Thomas et Bonavita, p. 141. — Procédé pour obtenir des fibres de cellulose ressemblant à de la soie, par Bronnert, Fremery et Urban, p. 213. — Procédé pour transformer la cellulose en une modification particulièrement soluble dans l'oxyde de cuivre ammoniacal, par Fremery, Urban et Bronnert, p. 213. — Procédé pour obtenir des solutions à teneur élevée en cellulose au moyen de solutions concentrées de chlorure de zinc, par Bronnert, p. 213. — Procédé pour préparer un dérivé acétylé de la cellulose, par Lederer, p. 213. — Fabrication de produits de cellulose solides et brillants, par Fremery et Urban, p. 283. — Obtention d'une solution cupro-ammoniacale de cellulose, par Langhous, p. 283. — Préparation d'une solution de cellulose destinée à la fabrication des fils, par Bronnert, Framery et Urban, p. 283. — Obtention d'hydrocellulose, par Althausse, p. 284. — Préparation d'un dérivé acétylé de la cellulose, par Lederer, p. 283. — Fabrication de produits de cellulose solides et brillants, par Fremery et Urban, p. 283.

Céramique. — Grès calcaires et indestructibles par l'acide carbonique, par Meurer et Bornemann, p. 52. — Procédé de préparation d'une pâte céramique au moyen de débris de porcelaine, par Gerber, p. 120. — Nouvel émail « Appiani » sans étain pour céramique, par Appiani, p. 306. — Procédé pour la production de grès artificiel, par Société Wachtel, p. 306. — Perfectionnements apportés à la fabrication de produits céramiques, par Levinski, p. 306.

Céruse. — Perfectionnement à la fabrication de la céruse, par Sanderson, p. 17. — Perfectionnement à la fabrication de la céruse, par Charlier, p. 18.

Cétones. — Obtention de dérivés métalliques alcalins des cétones cycliques, par Merck, p. 220.

Charbon. — Préparation de charbon au moyen d'acétylène ou de carbures métalliques, par Frank, p. 18.

Chauffage des gaz. — Procédé pour chauffer par le courant électrique des gaz pouvant servir à fondre des métaux, à réduire des oxydes métalliques, etc., par Petersson, p. 153.

Chaux. — Procédé pour obtenir de la chaux éteinte en poudre extrêmement ténue, débarrassée de toutes grosses particules, par Harding, p. 115. — Production continue de la chaux hydratée et d'acide carbonique par la calcination du carbonate de chaux, par Westphal, p. 159. — Procédé pour rendre la chaux vive blanche apte à durcir dans l'eau, par Kramer, p. 214. — Procédé pour éteindre à sec la chaux vive, par Olschewsky, p. 283.

Chloral. — Préparation et rectification continues du chloral, par Besson, p. 59. — Préparation de diméthyléthylcarbinolchloral, par Kalle et Cie, p. 98.

Chlore. — Procédé et appareil pour la fabrication du chlore au moyen du chlorure de magnésium, par Næf, p. 17. — Procédé et appareil pour produire de l'alcali et du chlore en partie applicables à d'autres usages, par Næf, p. 41. — Perfectionnements dans la production du chlore destiné à être employé dans l'extraction des métaux de leurs minerais, par Sturge, p. 47. — Production d'alcali, de chlore, etc., par Roubertie, p. 157.

Chlorure d'ammonium. — Fabrication d'hydrate ferreux et de chlorure d'ammonium au moyen de solutions de chlorure ferreux, par Wülfing et Charlton, p. 278.

Chlorure de sodium. — Fabrication de chlorure de sodium pur et de sulfate de soude, par Baker et Haworth, p. 157.

Chlorure de zinc. — Procédé d'obtention de solutions de chlorure de zinc, par Hœpfner, p. 111. — Procédé de déshydratation de chlorure de zinc, par Steinhart, Vogel et Fry, p. 277.

Chromates. — Fabrication de chromates et de bichromates de soude et de potasse, par Spence et Shearer, p. 279.

Chrome. — Procédé de préparation de sel de protoxyde de chrome par réduction électrolytique des sels de sesquioxyde, par Bœhringer et fils, p. 118.

Cidre. — Procédé pour conserver durant longtemps le moût de pommes à l'état de cidre doux, en lente fermentation, par Société anonyme des matières colorantes et Produits chimiques de Saint-Denis, p. 123.

Ciment. — Préparation de ciment Portland, par Dame, p. 20. — Perfectionnement à la fabrication des ciments de Portland, par Hopps, p. 120. — Préparation de ciment de Portland à l'aide de scories de haut-fourneau, par von Forell, p. 120. — Procédé pour teinter les mortiers ou ciments calcaires, par Schulthess, p. 120. — Procédé pour extraire les matériaux pouvant servir à la fabrication du ciment des scories contenant de la baryte et du zinc, par Brünfes, p. 214. — Fabrication de ciment de Portland brun, par Wormser, p. 282. — Fabrication d'un mélange de matières premières faciles à moudre pour la fabrication du ciment Portland, par Kjeldsen, p. 282.

Cire à cacheter. — Procédé de préparation de cire à cacheter, par Prusse, p. 126. — Fabrication d'une cire à cacheter noire, par Karg, p. 294.

Cires. — Procédé pour élever le point de fusion de cires,

asphaltes, goudrons, etc., par Gentzsch, p. 25. — Procédé de fabrication de cire minérale au moyen de charbons bitumeux « Montanawachsfabrik » Société anonyme, p. 127. — Procédé pour obtenir de la cire de Montana au moyen de houille brune bitumineuse, par Montanawachsfabrik, p. 164.

Coke. — Procédé pour fabriquer du coke avec des charbons trop maigres pour être calcinés isolément, par Schild, p. 27. — Fabrication de coke métallurgique, par Société anonyme des combustibles intensifs, p. 51. — Fabrication de briquettes de coke, par Linde, p. 218.

Colle. — Nouveau genre de colle ou de ciment et son procédé de préparation, par Sehr, p. 30. — Colle forte en poudre soluble à froid, par Bouthillier, p. 57. — Préparation d'une matière adhésive au moyen des cossettes des betteraves épuisées, par Société Chemische Fabrik Bettenhausen, Marquart et Schultz, p. 60. — Fabrication d'une colle au moyen de cosses de betterave désaccharifiées, par Chemische Fabrik Bettenhausen Marquart et Schulz, p. 284.

Collodion. — Collodion de nitrocellulose aluminé pour l'obtention de produits inexplosibles et ininflammables, par Plansetty, p. 57.

Composés azotés. — Fabrication de composés azotés au moyen de l'azote atmosphérique, par Général chemical Company de New-York, p. 59. — Procédé d'obtention de composés azotés, par Cyanide C°, p. 119. — Réduction de corps nitrés, par Böhringer et fils, p. 152. — Procédé de traitement des mélanges gazeux contenant de l'ammoniaque en vue d'obtenir des composés cyanogénés, par Besemfelder, p. 212.

Composé fluoré. — Préparation d'un composé fluoré, par Reich, p. 276.

Composés nitreux. — Réduction des composés nitreux, par Bœhringer et fils, p. 56. — Réduction des composés nitreux et azoïques, par Bœhringer et fils, p. 63. — Fabrication des nitrites, par Gebrüder Flick, p. 63. — Réduction des composés nitreux, par Bœhringer et fils, p. 64.

Conservation du bois. — Procédé pour la conservation du bois, par Lebioda, p. 43. — Conservation du bois, par Wiese, p. 160. — Procédé pour préparer un liquide pour imprégner le bois, par Rütgers, p. 160. — Préparation d'une dissolution d'huile de goudron pour l'imprégnation du bois, par Rütgers, p. 174.

Conservation des aliments. — Procédé et appareil pour conserver des aliments d'origine végétale et animale dans le vide au moyen de l'électricité, par Paulitsky, p. 163. — Procédé pour conserver les poissons dans leur propre graisse, par Actiebolaget Promotor, p 163. — Procédé pour conserver la viande en état de fraîcheur, par Reconde et Tailfer, p. 174. — Préparation d'un produit pour conserver les œufs, par Utescher, p. 217. — Procédé pour conserver les œufs, par Utescher, p. 286. — Procédé pour conserver la viande, les fruits, etc., par Rüping et Lanwer, p. 286.

Corne. — Procédé pour réagglomérer les débris de corne en une masse homogène, par Bierich, p. 107.

Coton américain. — Procédé pour donner le lustre de la soie au coton américain ou court en fils ou en tissus, par Reschmann et Lagerquist, p. 172.

Couleurs minérales. — Procédé pour la préparation de couleurs émail donnant des nuances pourpres, rouge vif ou rose sur le verre, la porcelaine et autres matières analogues, par Zsigmondy, p. 19. — Préparation de couleurs minérales vertes, bleues et violettes au moyen d'acide silicique et de combinaison de cuivre et de baryum, par Le Chatelier, p. 19. — Procédé pour isoler du bleu de Prusse des masses d'épuration du gaz d'éclairage, par Donath et Ornstein, p. 33. — Nouvelle matière colorée, par Le Chatellier, p. 50. — Procédé de fabrication de couleurs émail pour verre, porcelaine, grés et autres supports analogues. Addition au n° 108681, par Zsigmondy, p. 119. — Procédé pour l'application de couleurs céramiques, par Société Lefranc et Cie, p. 158. — Préparation de couleurs à base d'or pour verre, etc., par Ziegenbruch, p. 158. — Procédé pour préparer des couleurs au moyen des terres rares, par Chemische Fabrik Rummelsburg, p. 159. — Procédé pour obtenir des couleurs à l'huile durables, par Hermann, p. 159. — Production de couleurs, par O'Sullivan, p. 159. — Fabrication d'un succédané du blanc de plomb, par de Reinolth, p. 279. — Procédé de préparation de couleur d'aquarelle avec emploi de dichlorhydrine, par Fabrique Günther Wagner, p. 282.

Crème de tartre. — Extraction de la crème de tartre des vinasses à froid et au moyen de la décomposition chimique, par Luigi Balbi et Piccardo, p. 64.

Crésols. — Procédé pour séparer le métacrésol du paracrésol, par Raschig, p. 32. — Séparation du méta et du paracrésol, par Raschig, p. 36.

Cryolithe. — Procédé de traitement de la cryolithe, par Doremus, p. 119.

Cuir. — Perfectionnement dans la fabrication du cuir, par Pullmann, p. 33. — Composition pour graisser les cuirs, par Badoil et Graziani, p. 33. — Perfectionnement dans la fabrication et le finissage du cuir, par Lappe, p. 45. — Procédé perfectionné de traitement du cuir et autres substances analogues, par Arthur, p. 45. — Procédé pour marbrer le cuir, p. 45. — Procédé de préparation d'un cuir artificiel, par Virth et Cie, p. 127. — Appareil pour le traitement des cuirs et des peaux, par Johnes, p. 165. — Production d'une masse pour le traitement du cuir, par Marcus, p. 166. — Fabrication d'un cuir artificiel ou produits approchants, par Gevaert Naert, p. 221. — Procédé pour l'apprêtage des cuirs et des peaux, par Valentinier et Schwartz, p. 222. — Perfectionnements apportés à la fabrication et au traitement du cuir, par Clowes, p. 222. — Conservation des cuirs et peaux au moyen de mélasse, par Scott, p. 298.

Cuivre. — Fabrication de feuilles, plaques ou tôles d'acier ou de fer, recouvertes sur l'une ou les deux faces d'une proportion déterminée de cuivre, par Barater, p. 46. — Procédé perfectionné pour allier le cuivre à un autre métal, par Société Marillier et Robelet, p. 48. — Procédé pour durcir et tremper le cuivre, l'or et l'argent, par Conner et Bayby, p. 111. — Procédé pour extraire le cuivre de ses minerais par l'action des acides libres en présence d'agents oxydants, par Illinois réduction Company, p. 210. — Procédé pour réunir des fils, plaques, etc., de cuivre, d'aluminium ou de métaux analogues ou de leurs alliages, par Wieland (P. et R.), p. 273. — Extraction du cuivre des minerais tailings, par Kessler, p 275. — Procédé de fusion du cuivre et d'autres métaux, par Marrier et Lagatinerie, p. 301. — Four à chlorures, par Delplace, p. 302. — Procédé électrométallurgique pour le traitement des cuivres gris, par Simon, p. 303.

Cyanamides. — Procédé général de préparation des di-alcalis cyanamides, par Deutsche Gold et Silberscheide Anstalt, p. 158.

Cyanures. — Procédé d'extraction de cyanures et de ferrocyanures alcalins des liqueurs-mères de la fabrication des ferrocyanures au moyen des masses d'épuration du gaz d'éclairage, par Lindemann, p. 17. — Fabrication du cyanure de sodium, par Deutsche Gold-und-Silber-Scheide Anstalt, p. 18. — Préparation de dérivés hydroxylés de la série aromatique, par Société anonyme des produits Bayer, p. 53. — Procédé de cyanuration des gaz des vinasses, par Bueb, p. 55. — Procédé pour obtenir des cyanures alcalins des matières brutes contenant du cyanogène, par Marcow, p 63. — Fabrication des cyanures et ferrocyanures alcalins, par Grossmann, p. 64. — Préparation des cyanures, par Alder, p. 64. — Procédé de purification de cyanures alcalins

par Wilton, p. 115. — Procédé de fabrication de combinaisons cyanées, par Teichmann, p. 116. — Préparation de cyanures, par Frank et Caro, p. 153. — Fabrication de cyanures au moyen de carbures, par Frank et Caro, p. 153. — Fabrication de cyanures alcalins ou de ferrocyanures alcalins, par Grossmann, p. 278. — Procédé de transformation de mélanges gazeux contenant de l'ammoniaque en composés cyanés, par Besemfelder, p. 279. — Fabrication de cyanures au moyen de gaz provenant de la distillation sèche, par Bueb, p. 279. — Fabrication de cyanures et de ferrocyanures alcalins, par Grossmann, p. 279. — Préparation de cyanures, par Grossmann, p. 281. — Préparation des cyanures alcalins, par Deutsche Gold und Silber Scheide Anstalt, p. 281.

Cyanures de baryum. — Procédé de préparation de cyanures de baryum, par Cyanide C°, p. 119.

D

Décapage. — Décapage électrochimique des surfaces métalliques, par Vereinigte Elektricitäts Gesellschaft, p. 46. — Décapage électrochimique des surfaces métalliques, par Verein Electricitats-Actien-gesellschaft, p. 152.

Déchets métallurgiques. — Procédé de refonte des tournures de fer et autres déchets analogues, par Casper, p. 111. — Procédé et appareil pour utiliser les résidus de réduction des minerais de fer dans les hauts-fourneaux, par Hartenstein et Weber, p. 166.

Décoration électrolytique. — Procédé de décoration électrolytique des métaux, par Rieder, p. 112.

Dégraissage. — Nouveau procédé de dégraissage industriel des laines brutes, par Société de lainage verviétois Peltzer et Cie, p. 144. — Dégraissage d'objets métalliques par voie électrolytique, par Pataky, p. 277. - Nouveau produit destiné à dégraisser, nettoyer et aseptiser dit Dégraissantines universelles, par Le Roy, p. 176.

Dérivés acétylés. — Préparation de dérivés incomplètement acétylés des composés polyoxhydrylés, par Knoll, p 278.

Désinfectants. — Désinfectants, par Stackmann et Retschy's Fabrik, p. 157. — Traitement des huiles de goudrons lourdes pour la préparation de désinfectants, etc., par Nördlinger, p. 293. — Fabrication d'un désinfectant dermique à consistance savonneuse, par Mennicke, p. 299.

Désoxydation. — Procédé de désoxydation des métaux, par Krupp, p. 150.

Destruction des plantes. — Procédé pour la destruction de la cuscute, par Boiffier, p. 43. — Procédé pour la destruction de plantes autres que les graminées, par Bayerische Act. Ges. f. Chemische und Landwirthschaftlische Fabrikate, p. 43.

Dextrine. — Procédé de fabrication de dextrine, de glucose et d'alcool, par Magnier et Brangier, p. 122.

Diaphragmes. — Préparation de diaphragmes-électrodes pour appareils électrolyseurs destinés à la décomposition des chlorures alcalins, par Hargreaves, p. 16. — Fabrication de diaphragmes pour l'électrolyse ignée au moyen de mélanges de ciment de Portland et d'un oxyde, par Darling et Harrison, p. 113. — Procédé pour la production de diaphragmes à l'aide de tissus nitrés dégraissés, par Eschelmann, p. 161.

E

Eaux potables. — Perfectionnement aux procédés de purification et de stérilisation des eaux, par Siemens et Halske, p. 105. — Procédé de purification de l'eau, d'amélioration et de pasteurisation des liquides fermentés et des boissons, de raffinage des parfums, etc., par Lavollay et Bourgoin, p. 106.

Eaux salées. — Epuration des eaux salées, par Société Von Glenck, Kornemann et Cie, p. 54. — Epuration des eaux salées, par Glenk, Kormann et Cie, p. 151. — Procédé pour purifier les eaux salées, par Saline Schweizerhalle, p. 157.

Eaux résiduaires. — Procédé pour dégraisser les eaux de condensation ou autres eaux résiduaires quelconques, par Meyer et Kuhne, p. 125. — Procédé pour séparer les corps gras et les huiles des eaux de condensation. Addition au n° 112512, par Schwager, p. 125. — Purification biologique des eaux résiduelles, par Pieper, p. 166. — Procédé pour extraire les corps gras et les huiles des eaux résiduelles, par Schwager, p. 166. — Procédé pour rendre facile à filtrer le dépôt boueux qui se forme lors de la purification des eaux sales au moyen de sulfate d'aluminium et de chaux, par Maison Dehne, p. 167. — Procédé pour purifier et utiliser les eaux sales, ménagères et industrielles, par Baeyer et Herzfelder, p. 167. — Epuration et désinfection des eaux d'égout et des eaux industrielles, par Burmeister, p. 174. — Procédé pour clarifier les eaux d'égouts et autres eaux résiduaires contenant de l'azote, par Eichen, p. 219. — Epuration des eaux résiduaires, par Freysoldt, p. 219.

Ebonite. — Procédé de fabrication d'un substitut pour l'ébonite, la fibre vulcanisée et autres matériaux analogues employés comme isolants, par Smyth, p. 125.

Electrodes. — Electrodes pour la fabrication du carbure de calcium, par Trost, p. 15. — Oxydant pour batteries électriques, par Paget, p. 107. — Procédé de fabrication de résistances, de plaques pour électrodes et pour autres usages électrotechniques. Addition au n° 110643, par Heraeus, p. 112. — Electrodes positives pour accumulateurs à liquide excitateur alcalin, par Jungner, p. 112. — Procédé de préparation de charbon pour électrodes, par Burke et Kanfhold, p. 113. — Nouveau dispositif d'électrodes protégeant le conducteur de l'action corrosive de l'électrolyte, par The général électrolytic Parent C° Limited, p. 113. — Dispositif des cellules d'électrolyse déterminant la circulation de l'électrolyte par l'hydrogène dégagé à la cathode, par Haas et Œttel, p. 113. — Cellule électrolytique pour fusion, par Douglas et Leland Harrison, p. 210. — Appareil pour l'électrolyse des liquides, par Schoop, p. 210.

Electrométallurgie. — Production électrolytique de nickel ductile ou de métaux de la même famille, ainsi que la production d'alliages de ces métaux, par Kugel, p. 151. — Précipitation électrolytique des métaux, par Dessole, p. 152. — Production électrolytique du zinc, par Eschellmann, p. 152. — Réduction des sulfures métalliques, par Bullier, p. 277. — Obtention par voie électrolytique d'alliages d'aluminium et de magnésium avec proportions dominantes d'aluminium, par Deutsche Magnalium Gesellschaft, p. 277.

Electrolyse de l'eau. — Appareil pour la décomposition électrolytique de l'eau, par Schmidt, p. 16.

Electrolyse des corps organiques. — Traitement électrolytique de composés non électrolytes, par Boehringer, p. 15.

Electrolyse des sels. — Procédé permettant de fabriquer au moyen de l'électrolyse des combinaisons complexes par l'emploi de courants alternatifs, par Sinding Larsen, p. 57. — Procédé d'électrolyse du chlorure de sodium et électrolyseurs à mercure employés à cet effet, par Barzano, p. 62. — Appareil pour l'application du procédé d'électrolyse des solutions salines, par Hargreaves, p. 112. — Procédé pour obtenir sur les métaux des dépôts métalliques sans le concours d'un courant électrique extérieur, par Mies, p. 112. — Procédé d'électrolyse des sels alcalins avec cathode de mercure, par Muller, p. 113. — Procédé et appareil pour l'électrolyse des solutions de chlorures alcalins, par Société anonyme suisse de l'industrie électrochimique « Volta », p. 151. — Appareil pour l'obtention d'alcalis caustiques par électrolyse de sels fondus, 2 brevets, par Acker, p. 152. — Procédé pour régénérer par voie électrolytique l'acide

chromique des solutions des sels de chrome, par Darmstadter, p. 152. — Appareil pour l'électrolyse des liquides, notamment pour l'obtention de liquide décolorant, par Schoop, p. 277.

Electrolytes. — Electrolytes, par Marino, p. 152.

Emaillage. — Procédé d'émaillage, par Walermon, p. 49.

Emaux. — Obtention d'émaux, par Peyrusson, p. 159.

Emeri artificiel. — Perfectionnements et moyens nouveaux pour l'obtention de l'émeri artificiel, par Berta, p. 62.

Emulsions. — Préparation d'une émulsion contenant un sel d'or comme agent de renforcement, par O. Rœthel, p. 101. — Préparation de couches sensibles à base de phosphate d'argent, par Meyer, p. 102. — Préparation d'émulsions photographiques, par Abbeg et Hellwig, p. 102. — Préparation d'émulsions des halogénures d'argent, par Abbeg, p. 102. — Procédé de fixage de l'émulsion de gélatine sur plaques, papier, etc., par Thornton, p. 300.

Enduits. — Préparation pour enduire les parties polies des machines, par Jensen, p. 107. — Enduit réfractaire aux acides pour cuves, etc., par Panzl et Trœtzcher, p. 280. — Fabrication d'une masse protégeant contre la rouille, par Chemische Fabrik gross Weissandt, p. 295. — Enduit protecteur non arctinique, par Plagwitz, p. 300. — Procédé pour obtenir un enduit réflecteur sur le verre des lampes à incandescence, par The Improved Electric Glow-Lamp C°, p. 282. — Procédé d'ornementation d'objets plastiques, par Fabrique Friedrich Gold Scheider, p. 282.

Engrais. — Procédé pour traiter les résidus de canalisations urbaines ainsi que ceux des égouts et abattoirs, par Société pour le traitement rationnel des engrais, p. 56. — Procédé pour empêcher la rétrogradation du superphosphate séché à la chaleur, au moyen d'air froid envoyé sur le produit par aspiration et refoulement, par Lorenz, p. 104. — Préparation d'engrais à l'aide de résidus industriels, par Wenck, p. 104. — Fabrication d'un engrais riche en phosphore avec production simultanée d'une fonte phosphoreuse, par Forselles, p. 105. — Procédé pour augmenter la facilité d'assimilation de l'acide phosphorique des os, par Jussen et Dorsch, p. 105. — Procédé pour obtenir un engrais riche en acide phosphorique en même temps que du fer brut contenant du phosphore, par Forselles, p. 167. — Engrais artificiels, par Hellström, p. 167. — Procédé pour fabriquer un engrais artificiel au moyen de balayures de voie publique, de détritus de ménage et d'acide sulfurique, par Messinger, p. 167. — Fabrication d'engrais à action lente au moyen de sels aisément solubles, par Roth, p. 167. — Procédé pour désagréger ou rendre soluble l'acide phosphorique de la poudre d'os, devant être employé comme engrais, par Dorsch et Jüssen, p. 174. — Enrichissement des phosphates naturels, par Ghislain, p. 174. — Traitement de cadavres d'animaux ou de parties de cadavres, par Stoeffen, p. 174. — Procédé pour fabriquer des engrais au moyen de résidus industriels, par Chylinit syndicat, p. 219. — Procédé de conservation des engrais, par Lucke, p. 298. — Fabrication d'engrais à action lente, par Roth, p. 298.

Epilatoires. — Nouvelle composition en blocs, tablettes, servant à faire tomber les poils et les cheveux, par Encausse, p. 41.

Epuration du gaz. — Procédé pour empêcher l'entraînement de composés nocifs avec les gaz industriels de nature quelconque, par Classen et Cie, p. 33.

Etain. — Perfectionnements dans le traitement des minerais d'étain, par de Becchi, p. 47. — Séparation de l'étain des résidus de fer-blanc, par Hemingway, p. 111. — Extraction de l'étain des objets qui en renferment, par Bergsöe, p. 274. — Procédé pour déposer l'étain pur par voie électrolytique, par Quintaine, p. 301. — Procédé pour obtenir de l'étain pur des matières stannifères, par Bergsoë, p. 302. — Procédé chimique d'extraction de l'étain des déchets de fer blanc et autres déchets qui en renferment, par Wertz Preto, p. 303.

Ethers. — Production de l'éther benzylique de l'acide salicylique, par Act. Ges. f. Anilinfabrikation, p. 32. — Préparation des éthers neutres de l'acide phénylglycine-o-carbonique, par Farbwerke Meister Lucius et Brüning, p. 35. — Préparation d'éthers chloralamido-oxybenzoïques, par Kalle et Cie, p. 36. — Préparation des éthers carbaminiques des alcools secondaires, par Farbenfabriken Bayer, p. 39. — Préparation d'ethers chlorocarboniques et des composés qui en dérivent, par Société anonyme des produits Bayer et Cie, p. 53. — Production d'éthers sulfureux des phénols et leur transformation en amines, par Badische anilin und soda fabrik, p. 56. — Préparation d'éthers des acides gras, par Chemische Fabrik von Heyden, p. 98. — Fabrication de l'éther sulfurique, par G. H. Benjamin, p. 100. — Préparation d'éther diéthylique, par Benjamin, p. 155. — Procédé pour obtenir des éthers carbonés aliphatiques, par Farbenfabriken vorm. Bayer, p. 156. — Procédé pour obtenir des éthers formiques chlorés des alcools, des phénols et des dérivés phénoliques contenant des groupes oxhydryles libres, par Farbenfabriken vorm. Bayer, p. 156. — Procédé pour fabriquer des éthers formiques chlorés des alcools, des phénols et des dérivés phénoliques contenant des groupes oxhydryles libres, par Farbenfabriken Bayer, p. 219. — Préparation des éthers carboniques de la quinine et de la cinchonidine, par Vereinigte Chininfabriken Zimmer, p. 219. — Procédé pour préparer les éthers carboniques symétriques neutres, par Farbenfabriken Bayer, p. 220. — Procédé de fabrication d'éthers rhodoliques, par Cassella, p. 295. — Préparation d'éthers carbonyldiphénylglyciniques, par Badische anilin, p. 298.

Explosifs. — Préparation d'un explosif de sûreté au moyen de nitrate d'ammonium et de résine, par Westfalische-Anhaltische Sprengstoff-Actien gesellschaft, p. 28. — Explosif de sûreté à base de nitroglycérine, par Nahnsen, p. 29 — Composition pour cartouches de mines, par Curtis, Metcalfe, Pearcy et Hargreaves, p. 29. — Procédé de préparation d'explosifs, par Roos, p. 29 — Perfectionnement à la fabrication des explosifs et des poudres, par Davies, p. 29. — Fabrication d'explosifs de sûreté, par Von Dahmen, p. 49. — Perfectionnements apportés aux explosifs, par Ross et Cairney, p. 49. — Application aux explosifs des picrates préparés au sein de l'huile, par Ch. Girard, p. 49. — Application de l'huile solidifiée à la préparation des explosifs, par Ch. Girard, p. 50. — Production d'explosifs, par Hictel, p. 148. — Fabrication des explosifs à base de picrates, par Curtis et André, p. 148. — Fabrication des explosifs à base de nitroglycérine, par Kelly, Bell et Kirk, p. 148. — Fabrication des explosifs nitrés, par Kelly, Bell et Kirk, p. 148. — Procédé pour préparer des explosifs soufrés à base de chlorate ou de perchlorate, par Street, p. 218. — Explosifs, par Zabel, 218. — Fabrication d'un explosif au moyen d'huiles solidifiées, par Girard, p. 218. — Préparation de picrates, par Ch. Girard, p. 279. — Obtention d'explosifs, par Blomen et Aspinwal, p. 287. — Nouvel explosif, par Blomen et Aspinwal, p. 287. — Préparation de l'acide picrique au moyen de l'aniline, par Westfalisch-Anhaltische Sprengstoff Actiengesellschaft, p. 287. — Préparation des picrates, par C. Girard, p. 287. — Préparation d'explosifs, par Roos et Cairney, p. 287. — Préparation d'explosifs nitrés, par Horland, p. 287. — Nouvel explosif, par Ch. Girard, p. 287. — Fabrication d'un explosif de sûreté semblable à la dynamite, par Kandler, p. 304. — Nouvelles matières explosives, par Alvisi, p. 304. — Perfectionnements aux explosifs, par Luck, p. 304. — Explosif résultant de la combinaison ou du mélange de l'acide picrique et des picrates avec l'acide borique et les borates, par Billet, p. 304. — Explosif ininflammable au chlorate de potasse mélangé de résines naturelles ou bien oxydées ou nitrées, par Turpin, p. 304. — Perfectionnements apportés aux explosifs, par Société dite Alba Chemical Company, p. 305. — Nouveau genre de poudre sans fumée, par Ber-

nardon, p. 305. — Perfectionnements à la fabrication des matières fulminantes, par Ziegler, p. 305. — Perfectionnements apportés aux explosifs, par Führer, p. 305. — Nouveaux explosifs, par Macar, p. 305. — Préparation de matières explosives, par Bonnet, p. 305.

Extraits tanniques. — Procédé et appareil d'extraction pour les substances tannantes et autres analogues, par Waughan Machine C°, p. 23. — Procédé d'extraction des jus tanniques, par Faure, p. 45. — Extraction des matières tannantes du bois, par Lœvy, p. 56. — Purification de la saponine obtenue avec l'écorce de Quillaya, par Société Fabrik chemische Prœparate von Dr Richard Sthamer, p. 63. — Procédé pour purifier l'extrait de saponine de l'écorce de quillaya, par Fabrik chemischer Præparate du Dr R. Sthamer, p. 108. — Procédé pour purifier l'extrait de saponine de l'écorce de quillaya, par Fabrik chemischer Præparate du Dr Stahmer, p. 168.

F

Fer. — Préparation d'une substance destinée à augmenter la dureté du fer ou de l'acier, par Baker, p. 110. — Procédé électrolytique pour la réduction directe du fer de ses minerais, par Baranow, p. 274. — Procédé pour éliminer le fer de la silice et des silicates, etc., par Pilkington, p. 278.

Ferro-chrome. — Fabrication du ferro-chrome doux, par Société électrométallurgique française, p. 224.

Fibres pour pansements. — Procédé pour imprégner les fibres destinées aux pansements, à la filtration de l'air ou autres emplois hygiéniques et médicaux, par Haddon et Lees, p. 104.

Fibres végétales. — Traitement des fibres végétales, par Aykroyd, Ilkley et Kreis, p. 105.

Fluor. — Appareil pour la fabrication du fluor, par Société Poulenc et Mesland, p. 58.

Fluorures alcalins. — Fabrication de fluorures et de fluosilicates alcalins, par Reinecker et Schmeisser, p. 153.

Fluosiliciures. — Préparation de fluosiliciures, par Enoch, p. 281.

Fontes. — Traitement des fontes et aciers, par Jolicard, p. 46.

Fourrures. — Préparation des fourrures pour la teinture, par Manufacture Lyonnaise de matières colorantes, p. 221. — Procédé pour préparer les fourrures pour la teinture, par Cassella, p. 297.

Fours électriques. — Nouveau four électrique, par Borchers, p. 58. — Perfectionnements aux fours électriques en vue d'obtenir des métaux doux et autres matières qu'il faut soustraire au carbure des électrodes, par Société électrochimique française, p. 223.

Fromages. — Procédé pour préparer du fromage avec du lait et de la levure, par Aubry, p. 217. — Fabrication de fromages bariolés, par Stier, p. 285.

Fungicide. — Fungicide pour plantes de culture, par Bayerische Actien Gesellschaft für chemische und Landwirthschafflich-chemische Preparate, p. 298.

Fusion. — Fusion de métaux peu fusibles, par Karlsson, p. 274.

G

Galvanoplastie. — Procédé pour galvaniser les plaques ou tôles de fer, par Société électrique Columbus, p. 112. — Procédé pour produire des enduits conducteurs sur des objets non conducteurs aux fins de galvanoplastie, par Krack, p. 277. — Obtention de précipités galvaniques faciles à enlever, par Bourdillon, p. 277.

Ganthone. — Préparation d'un nouveau parfum (Ganthone) au moyen d'oxyde de mésithyle et de lippial ou de citral, par Farbwerke vorm. Durand Huguenin, p. 215.

Gaz. — Fabrication d'un gaz de chauffage, exempt d'oxyde de carbone, au moyen de poussières, balayures et autres détritus, par Pilons et Ottermann, p. 33. — Fabrication d'un gaz riche en hydrogène et méthane pour le chauffage et la production de force motrice, par Escales, p. 146. — Procédé pour refroidir les gaz des fours à coke, par Hülsbruch, p. 296. — Procédé pour produire du gaz d'éclairage au moyen de colophane, par Knapp et Steilberg, p. 147.

Gaz à l'eau. — Fabrication continue du gaz à l'eau, par Clauss, p. 28. — Fabrication continue du gaz à l'eau, par Claus, p. 145. — Procédé pour épurer le gaz à l'eau et notamment le débarrasser de sa teneur en fer par oxydation partielle, par Goldschmidt, p. 145. — Procédé pour préparer le gaz à l'eau au moyen de charbons bitumineux, par Fleischer, p. 146.

Gaz d'éclairage. — Procédé de neutralisation des gaz acides, par Spitta, p. 27. — Augmentation du pouvoir lumineux et du rendement en gaz d'éclairage, par Kloenne, p. 27. — Procédé pour utiliser l'acide carbonique contenu dans le gaz d'éclairage, par Pipping, p. 218. — Purification du gaz d'éclairage, par Pipping et Trachmann, p. 296. — Fabrication de gaz, par Mayer, p. 296. — Purification du gaz, par Dewrawe, p. 297.

Gélatine. — Préparation d'un composé de tannin et de gélatine, par Actien Gesellschaft für Anilin Eabrikation, p. 100. — Préparation d'un composé de gélatine et de bromo-tannin, par Actien Gesellschaft für Anilin Fabrikation, p. 101. — Procédé pour régénérer et utiliser les gélatines glycérinées hors de service des rouleaux d'imprimerie, polygraphes ou autres applications analogues, par Jobbins, p. 106. — Procédé pour obtenir des composés de gélatine insolubles, par Chemische Fabrik auf Actien, p. 108. — Préparation de composés gélatinés insipides contenant du brome et du tannin, par Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation, p. 165. — Procédé pour préparer des produits gélatinés insolubles, par Chemische Fabrikantactien, p. 166. — Préparation de composés gélatinés insipides, contenant de l'iode et du tannin, par Actien Gesellschaft für Anilin Fabrikation, p. 166. — Procédé pour préparer de la gélatine insoluble, par Chemische Fabrik auf Actien, p. 166. — Fabrication de tubes en gélatine, par Vereinigte Gelatine und Gelatoidfolien und Filter Fabriken, p. 297. — Préparation de composés insipides de brome, de tannin et de gélatine, par Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, p. 298.

Glucose. — Production de glucose au moyen de mucédinées et de moisissures, par Calmette, p. 284. — Transformation de fibres de bois en glucose, par Classen, p. 284. — Préparation de dextrine, de glucose, par Higgins, p. 284.

Gluten. — Traitement du gluten et des matériaux qui en renferment, par Sarason, p. 299. — Production d'un mélange homogène de glycérine, et de gluten pour réparer les détériorations des pneumatiques, par Hendrix, p. 294.

Glycérine. — Procédé d'extraction de la glycérine des résidus de distillation des alcools, par Sudre et Thierry, p. 122.

Gomme. — Procédé de récupération de la gomme, par Brimmer, p. 122.

Goudron. — Procédé et appareils pour la distillation continue du goudron, addition au brevet 99379, par Hirzel, p. 128, 2 brevets.

Graphite. — Procédé pour la purification du graphite, par Teisler, p. 53. — Fabrication de creusets en graphite ou autre pour la fonte des métaux ou autres, par Piat, p. 106. — Procédé de préparation de charbon à l'état graphitoïde, par Frank, p. 116. — Purification du graphite, par Teis-

l
er, p. 158. — Procédé pour purifier le graphite, par Douglas, p. 211. — Préparation de charbon graphité, par Meyer et Pohl, p. 278.

Gravure. — Procédé pour enlever le papier après tirage de gravures, etc., sur bois, par Zippélius, p. 300.

Grisou. — Appareil pour l'étude de la viciation de l'air par des gaz comme le grisou ou autres analogues, par Pabst, p. 107.

Guanidine. — Préparation d'un dérivé de la guanidine et d'un dérivé de la pyrimidine, par Dr W. Traube, p. 98.

Gutta. — Procédé pour extraire la gutta-percha des feuilles ou organes des végétaux qui en contiennent, par Maurice, p. 25. — Fabrication d'une matière remplaçant la gutta-percha pour le revêtement des cables ou pour d'autres emplois, par Schneider, p. 44. — Procédé de fabrication d'un succédané de gutta-percha, par Lang, p. 294.

Gypse. — Procédé pour utiliser le gypse provenant des produits qui en contiennent, par Nichois, p. 160.

H

Huiles. — Régénération de l'huile employée pour l'absorption des vapeurs de benzine dans les gaz des fours à coke par Hirzel, p. 24. — Appareil pour extraire l'huile des semences, organes végétaux, tourteaux, par Mitchell, p. 24. — Fabrication de graisses consistantes à l'aide d'huiles, par Biedermann, p. 24. — Procédé pour séparer l'oxyline (huiles oxydées) des fibres ou supports ayant servi à augmenter la surface d'oxydation des huiles, addition au brevet 92086, par Oxylin Werke Actien Gesellschaft, p. 126. — Élévation du point d'inflammation et de la densité des huiles d'éclairage, par Gatehonse, p. 147. — Purification des graisses et huiles alimentaires, par Schlinck et Cie, p. 164. — Distillation des huiles, des graisses, des acides gras, etc., par Blumski, p. 164. — Appareil pour séparer les huiles et graisses entraînées par la vapeur d'eau, par Bæker, p. 164. — Appareil pour décanter les huiles au moyen d'un flotteur, par Macdonald, p. 164. — Purification de l'huile, par Beckmann, p. 164. — Epuration de l'huile de navette ou autres huiles comestibles, par Linde, p. 175. — Traitement des huiles minérales ou végétales ou de leurs produits de distillation ou de leurs résidus, par Stewart Wallace, p. 176. — Procédé de fabrication de graisses et d'huiles neutres et d'huiles minérales, par Electricitats-Actien Gesellschaft, p. 293. — Procédé d'oxydation des huiles, par Kamage, p. 294.

Huile de coton. — Traitement des graines de cotonnier, par The Colton seed oïl syndicate, p. 164.

Huiles de graissage. — Préparation d'huiles consistantes pour le graissage, par Leys, p. 43.

Huiles minérales. — Procédé pour régénérer les lessives résiduelles du traitement des huiles minérales, par Stepanow, p. 33. — Préparation de sels alcalino-terreux ou métalliques des acides qui prennent naissance par l'action de l'acide sulfurique sur les huiles minérales, dans l'épuration des pétroles ou autres produits analogues; mise en liberté des acides correspondants, par Helmers, p. 33. — Préparation de produits oxydés des acides obtenus suivant le brevet 114393, par Helmers, p. 39. — Préparation de produits oxydés des acides obtenus suivant le brevet 112630, par Helmers, p. 39. — Séparation des acides et des sels alcalino-terreux ou métalliques solubles correspondant à ces acides formés par l'action de l'acide sulfurique sur les huiles minérales ou de résine ou autres analogues non sulfurées, par Helmers, p. 39. — Production de combinaisons alcalino-terreuses métalliques, solubles dans l'eau, au moyen des produits sulfoniques résultant de l'action de l'acide sulfurique sur les huiles minérales, résineuses, les huiles de goudron et autres hydrocarbures analogues, par Société Ichthyol Gesellschaft, Cordes, Hermann et Ce, p. 55. — Epuration d'huiles minérales, par The alcohol syndicate, p. 145. — Purification des huiles minérales, pétroles, huiles de schistes bitumineux et autres analogues, par Macalpine, p. 145. — Fabrication d'une huile dite « la parfaite », par Boligant, p. 175. — Purification de résidus d'huiles minérales, par Daechsner, p. 293.

Hydrosulfites. — Préparation d'hydrosulfites en solution et à l'état solide, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 30. — Préparation d'hydrosulfite à l'état de solution et à l'état solide, par Badische anilin und Soda-fabrik, p. 54. — Procédé pour obtenir des sels hydrosulfureux sous forme solide, par Badische anilin un Sodafabrik, p. 114. — Procédé de préparation d'hydrosulfites insolubles ou peu solubles, par Grossmann, p. 115. — Hydrosulfites doubles et procédé de préparation, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 119, 2 brevets

I

Ichthyol. — Fabrication de combinaisons de l'albumine et de l'ichthyol, par Helmers, p. 107. — Purification de l'ichthyol, par Knoll, p. 169.

Images photographiques. — Affaiblisseurs de l'image photographique aux sels d'argent, par Société anonyme des plaques et papiers photographiques, A. Lumière et ses fils, p. 51. — Préparation d'images photographiques colorées, par Trillat, p. 102.

Imperméabilisation. — Procédé d'imperméabilisation, par Friedmann, p. 293.

Incandescence. — Fabrication de corps incandescents électriques à revêtement de magnésie ou de terres alcalines entourant une âme conductrice en métal, par Pharmaceutische Institut, p. 26. — Préparation de manchons métalliques à incandescence, par Verbeke, p. 27. — Préparation de manchons à incandescence très solides, par Langhaus, p. 27. — Perfectionnement à la fabrication des manchons à incandescence, par Blasko et Lévy, p. 27. — Préparation de filaments pour lampes à incandescence, par Dannert, p. 27. — Préparation de corps incandescents conducteurs, par Dannert, p. 28. — Fabrication des manchons à base d'oxyde de thorium, pour l'éclairage, par l'incandescence, par Langhaus, p. 51. — Régénération applicable aux lampes à incandescence, à fil d'osmium, par Auer von Welsbach, p. 52. — Procédé de conductibilité des oxydes terreux tels que la magnésie, l'alumine, etc., en vue de leur emploi dans les lampes électriques à incandescence, par Patrouillard, p. 52. — Procédé de fabrication de corps incandescents électriques, par Scharf, p. 128. — Corps incandescents électriques obtenus au moyen de conducteurs de seconde classe (devenant conducteurs à chaud), par Bœhm, p. 128. — Préparation de corps incandescents, par Nielsen, p. 145. — Fabrication de corps incandescents électriques, par Zehrlaut, p. 145. — Production de lumière au moyen de chaux portée à l'incandescence par l'acétylène, par Allgemeine Carbid und Acetylen-Gesellschaft, p. 146. — Substance réfractaire pour manchons à incandescence, par Daubenspeck, p. 146. — Fabrication de corps incandescents inaltérables à base de chaux, par Helmecke, p. 146. — Préparation de corps pour lumière à incandescence, par Langhaus, p. 146. — Préparation de manchons à incandescence au moyen d'oxydes supérieurs de thorium, par Drossbach, p. 147. — Fabrication de manchons pour l'éclairage à l'incandescence, par Philippsthal, p. 147. — Fabrication de manchons à incandescence avec squelette métallique, par Langhaus, p. 147. Corps à incandescence pour lampes électriques, par Just, p. 296. — Fabrication de corps à incandescence résistant, par Meyer Cervenka et Bernt, p. 297.

Iodol. — Préparation de combinaisons albuminiques de l'iodol, par Kalle et Cie, p. 34.

Ionone. — Séparation de l'ionone en α et β-ionone, par Tiemann, p. 26. — Préparation d'un dérivé de l'ionone, par Tiemann, p. 149. — Préparation de l'ionone au moyen du cyclocitral et d'acétone, par Haarmann, et Reimer, p. 149. — Nouveau corps nommé ionone, par Tiemann, p. 176. — Fabrication d'ionone, par Haarmann et Reimer, p. 295.

Isochavibétol. — Procédé pour préparer l'isochavibétol, par Pomeranz, p. 215.

Isoïrone. — Procédé pour l'extraction de l'isoïrone, par Haarmann et Reimer, p. 215.

Isolant. — Fabrication d'une masse pierreuse, bitumineuse, pour corps isolateurs électriques souterrains, par Jungbluth, p. 52. — Matériaux pour isoler les conducteurs électriques, par Jungbluth, p. 152. — Procédé pour préparer une masse isolante, par Jung, Brecher et Kittel, p. 210.

J

Jasmin. — Essence artificielle de jasmin, par Heine et Cie, p. 149.

Jasmone. — Procédé pour l'obtention d'une nouvelle cétone $C^{11}H^{16}O$ appelée jasmone et pour son emploi à la fabrication de parfums artificiels ou synthétiques, par Société Heine, p. 44. — Procédé pour obtenir des parfums de fleurs artificiels au moyen d'une cétone $C^{11}H^{16}O$ dénommée « Jasmone » ; par Heine, p. 215.

Jaune de chrome. — Préparation de Jaune de chrome, par Bedlich, p. 159.

K

Kératine. — Préparation de masses plastiques au moyen de kératine ou de substances analogues, par Moritz, p. 25.

L

Lait. — Procédé pour transformer le lait en une poudre restant soluble et facilement émulsible dans l'eau, par Jansen, p. 123. — Procédé de fabrication de conserves de lait, par Brecher et Kittel, p. 123. — Procédé pour rendre facilement digestibles le lait de vache et de chèvre, par Dungern, p. 163. — Procédé pour préparer un lait facile à digérer et pouvant servir d'aliment aux nourrissons, par Szekély, p. 218. — Epuration et stérilisation du lait, par Fichstadt, p. 285. — Préparation d'un lait spécialement approprié à l'alimentation des enfants ; par Schleisser, p. 285.

Lanoline. — Fabrication d'un succédané de la lanoline, par Zuhl, p. 175.

Laques colorées. — Préparation de laques colorées au moyen de la couleur azoïque résultant de l'union de l'acide β_1-naphtylamine-α_1-sulfonique et du β-naphtol, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 20.

Levure — Appareil et procédé pour la production de levures pures, par Barbet, p. 123. — Procédé perfectionné pour l'extraction du protoplasma de la levure, par Société anonyme Force, p. 142. — Procédé pour extraire le protoplasma de la levure, par van Laer, p. 162. — Extraction du protoplasma des levures, par Société anonyme Force, p. 286.

Liège. — Nouvel aggloméré au liège permettant par le moulage et la pression de le solidifier à toutes les densités voulues, par Société des lièges comprimés, p. 31.

Linoléum. — Fabrication du linoléum, par Ammundsen, Rasmusen et Hrüel, p. 171. — Fabrication de linoléum sans employer l'huile de lin oxydée, par David, Ammundsen et Rassmussen, p. 294.

Lubrifiant. — Mélange lubrifiant à l'usage des industries textiles, par Montoya, p. 43. — Nouveau procédé de graissage des organes de machines, par Smetana, p. 106. — Préparation de graisses lubrifiantes au moyen du suint, par Eichmuller et Hopfner, p. 106.

M

Magnésie. — Procédé de préparation de magnésie légère, par Mac Connel Asbestos C°, p. 119.

Magnésite. — Préparation de magnésite alcaline renfermant un excès de combinaison, par Kneff, p. 276.

Magnésium. — Utilisation directe de la carnallite naturelle pour la préparation électrolytique du chlore et du magnésium, par Aluminium und Magnesium-fabrik, p. 113. — Procédé pour allier le Magnesium aux métaux et alliages métalliques, par Aluminium und Magnesium Fabrik, p. 274.

Maladies de la vigne. — Emploi de l'hyposulfure de potassium et de sodium par combinaison avec l'oxychlorure de calcium comme remède contre les maladies de la vigne et de l'olivier, par Felicianych, p. 174.

Malt. — Procédé de préparation d'un extrait de malt de bonne conservation riche en maltose et en diastase active, par Sauer, p. 123.

Mannite. — Préparation de la mannite et de substances analogues, par Gunn, p. 173.

Marbre. — Fabrication du marbre artificiel, par Weill, p. 53. — Procédé de fabrication de marbres artificiels, par Schœngaard, p. 120.

Margarine. — Procédé de fabrication de margarine à l'aide du lait concentré, par « Dusseldorfer Margarine-werke » Société anonyme, p. 124. — Procédé pour produire de la margarine, par Rheinische Nahrmittel-Actien-Gesellschaft, p. 163. — Fabrication de la margarine, par Poppe, p. 175. — Procédé pour donner aux margarines l'arome du beurre cuit naturel, par Reibel, p. 217.

Masse absorbante. — Masse capillaire pour absorption de liquide ou d'humidité, par Lauren, p. 280.

Matériaux réfractaires. — Produits réfractaires chromés, par Bayle, p. 30. — Traitement nouveau d'un minéral naturel et produits industriels qui en résultent, par Tissier, p. 59. — Préparation de matériaux réfractaires, par Imschenetzky, p. 107. — Procédé de fabrication d'ustensiles en matériaux réfractaires, tels que l'alumine, la magnésie fondues ou autres analogues, par Deutsche Gold und Silber-Scheide-Anstalt, p. 113. — Procédé pour produire un enduit réfractaire de carborundum, par Engels, p. 214.

Matières agglutinantes. — Procédé de purification de la matière agglutinante extraite des cossettes de betteraves, par Margulies, p. 142.

MATIÈRES COLORANTES ARTIFICIELLES

Brevets concernant les matières colorantes et leurs applications à la teinture.

Classe I. — *Colorants du triphénylméthane, diphénylméthane, diphénylnaphtylméthane*, etc.

Type général C(R)(R)(R)—OH

Matières colorantes acides violet bleu de la série du tolyldiphénylméthane, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 4. — Nouveaux colorants de la série du diphénylméthane, par Farbenfabriken Bayer, p. 78. — Leucobases de la série du triphénylméthane, par Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, p. 79. — Matières colorantes vertes du triphénylméthane, par Chemische Fabrik Weiler-ter-Meer, p. 81. — Colorants de la série du triphénylméthane, par The Vidal Fixed aniline Dyes Limited, p. 138. — Préparation de colorants acides violets dérivés de l'ortholabyldyphénylméthane, par Farbwerke Hœchst, p. 177. — Transformation des rhodols en colorants solides au savon, par Meister Lucius et Brüning, p. 178. — Préparation de colorants dérivés du triphénylméthane, par The Vidal fixed aniline dyes limited et Louis Haas, p. 179. — Fabrication de nouveaux produits de sulfonation des matières colorantes de la série du bleu Victoria, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 196. — Préparation de colorants bleu violet, par Farbwerke Hœchst, p. 200. — Préparation de matières colorantes bleues dérivées du diphénylnaphtylméthane, par Farbenfabriken, p. 205. — Préparation de colorants du triphénylméthane solides aux alcalis, par The Clayton aniline C°, p. 226. — Préparation de colorants du triphénylméthane, par Bœhringer, p. 237. — Fabrication de matières colorantes bleues acides dérivant de la naphtylmétaphénylène diamine, par Compagnie parisienne, p. 241. — Production de nouvelles matières colorantes dérivées du triphénylméthane, par Société des produits Bayer, p. 241. — Production de sulfoconjugués de la série du diphénylnaphtylméthane, par Actiengesellschaft für anilin Fabrikation. p. 245. — Préparation de matières colorantes du triphénylméthane, par Bœhringer, p. 246. — Nouveaux colorants rouges de la série du triphénylméthane, par Ville, p. 351. — Production de colorants bleus de la série du diphénylnaphtylméthane, par Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, p. 251. — Perfectionnements dans la préparation de colorants du triphénylméthane, par Brœhringer, p. 261. — Procédé de préparation de matières colorantes bleues dérivées du triphénylméthane, par Far benfabriken, p. 269.

Classe II. — *Groupe des phtaléines.*

Matières colorantes semblables aux rhodamines, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 5. — Transformation des rhodols et de leurs éthers en colorants solides au savon, par Farbwerke Hœchst, p 81. — Procédé d'alkylation des dialkylrhodamines, par Farbwerke Hœchst, p. 82. — Procédé de fabrication de colorants analogues aux rhodamines, par Farbwerke, p. 138. — Colorants du groupe des phtaléines préparées au moyen des éthers sulfoniques de la fluorescéine, par Farbwerke, p. 139. — Préparation de colorants au moyen des rhodamines phtaliques et des bases aromatiques, par Farbwerke, p. 139. — Production de matières colorantes de la série de la naphtaline dérivées de l'acide phtalique, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 189. — Production de colorants tirant sur mordants appartenant à la série de la phtaléine, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, p. 195. — Fabrication de nouveaux acides rhodamines sulfoniques, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 195. — Préparation de colorants du groupe des phtaléines, par Farbwerke Hœchst, p. 198. — Préparation de matières colorantes du groupe des rhodamines, par Farbwerke Meister, p. 230. — Préparation de phtaléines de la série de la naphtaline, par Farbwerke Meister, p. 230. — Préparation de nouveaux acides sulfoniques des rhodamines, par Farbwerke Meister, p. 268.

Classe III. — *Couleurs azoïques.*

Nouvelles matières colorantes noires teignant la laine en bain acide, par Société Levinstein, p. 3. — Nouvelles matières colorantes azoïques teignant directement le coton, par Société des produits Bayer, p. 5. — Nouvelles matières colorantes azoïques, par Société des produits Bayer, p. 5. — Matières colorantes dérivant de l'acide β_1 β_4-amidonaphtolsulfonique, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, p. 6. — Nouvelles matières colorantes trisazoïques, par Société des produits Bayer, p. 6. — Production de colorants monoazoïques teignant en bleu solide la fibre animale à l'aide des sels de cuivre, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, p. 6. — Procédé pour transformer les colorants azoïques dérivés de l'amido-naphtol 1 : 8 en colorants renfermant un groupe alphylsulfamidé, par Société pour l'industrie chimique à Bâle, p. 7. — Nouvelles matières colorantes azoïques et produits intermédiaires, par Farbenfabriken Bayer, p. 8. — Matière colorante azoïque pour laque, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 10. — Matière colorante monoazoïque bleue, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 11. — Matière colorante monoazoïque bleu-violet, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 11. — Matières colorantes azoïques noires, par Lewinstein, p. 11. — Matière colorante bleue trisazoïque, par Fabrique de produits chimiques Sandoz, p. 12. — Matière colorante azoïque jaune, par Farbwerke de Hœchst, p. 13. — Matières colorantes tétrazoïques bleues, par Farbenfabriken Bayer, p. 14. — Matière colorante azoïque, par Farbenfabriken Bayer, p. 14. — Couleurs azoïques dérivées de l'acide picramique, par Actiengesellschaft für anilin Fabrikation, p. 66. — Couleurs trisazoïques substantives, dérivées des dichloranilines, par Cassella et Cie, p. 66. — Couleurs substantives pour coton, dérivées de l'acide p-diamido-diphénylamine-o-monocarbonique, par Kalle et Cie, p. 66. — Préparation de colorants disazoïques secondaires teignant sur mordants, par Actiengesellschaft für anilin Fabrikation, p. 66. — Colorants du groupe du stilbène, par The Clayton Aniline C°., p. 67. — Colorants polyazoïques préparés avec les acides amidonaphtolsulfoniques, par Cassella et Cie, p. 68. — Colorants coton solides au chlore, par Gesellschaft für chemische Industrie, p. 68. — Couleurs noires substantives dérivées de l'acide nitro-m-phénylène diamine sulfonique, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 68. — Colorants azoïques substantifs, violets et noirs bleutés, dérivés de l'acide p-diazobenzène-o-sulfonique azo-métaphénylènediamine ou m-toluylène diamine, par Meister Lucius et Brüning, p. 68. — Colorants substantifs, de la paraphénylènediamine, par Farbwerke Hœchst, p. 74. — Perfectionnements dans la préparation de colorants, par Kalle et Cie, p. 79. — Production de matières colorantes, par Kalle et Cie, p. 82. — Colorants azoïques, par Farbenfabriken Bayer, p. 87. — Nouveaux colorants azoïques noirs substantifs, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 87. — Préparation de matières colorantes, par Farbwerk

·Mühlheim, p. 89. — Matières colorantes polyazoïques, par Levinstein, p. 90. — Matières colorantes azoïques, par Levinstein, p. 90. — Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes, par Schœllkopf, Hartford et Hanna, p. 91. — Nouveaux colorants azoïques pour laine, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 92. — Nouveaux colorants azoïques, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 94. — Nouvelles matières colorantes, par Sandoz, p. 94. — Préparation de matières colorantes, par Œhler, p. 95. — Fabrication de colorants disazoïques rouges et violets, par Farbwerk Mühlheim, p. 135. — Colorants polyazoïques bruns substantifs, par Chemische Fabrik Sandoz, p. 136. — Colorants azoïques dérivés de l'orthochloroparanitraniline, par Cassella, p. 136. — Colorants azoïques directs dérivés des acides dioxydinaphtylaminedisulfoniques, par Farbenfabriken, p. 136. — Matières colorantes noires disazoïques primaires, préparées avec l'acide α_1 α_4 amidonaphtolsulfonique, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 136. — Colorants disazoïques ou trisazoïques noirs dérivés de l'acide α_1 α_4 amidonaphtol-α_2 sulfonique, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 136. — Préparation de colorants disazoïques au moyen de l'acide α_1 α_2 naphtylènediamine-β_1 sulfonique, par Levinstein, p. 137. — Colorant trisazoïque noir dérivé de l'α_1 α_4 amidonaphtol α_2 sulfonique, par Badische Anilin et Sodafabrik, p. 179. — Préparation de colorants trisazoïques bleus, par Farbenfabriken Bayer, p. 179. — Préparation de colorants disazoïques secondaires au moyen de l'acide p-nitro-p-amido-diphénylamine-o-m_1-disulfonique, par Cassella, p. 179. — Colorants noirs disazoïques dérivés de l'acide α_1 α_4 amidonaphtolsulfonique, par Badische Anilin et Sodafabrik, p. 179. — Colorants polyazoïques noirs, par Kalle, p. 181. — Colorants polyazoïques, par Kalle, p. 181. — Préparation de polyazoïques dérivés des acides amidonaphtolsulfoniques, par Cassella, p. 181. — Préparation de colorants azoïques, par Farbwerke Mühlheim, p. 181. — Préparation d'un colorant vert substantif dérivant de l'orthochloraniline, par Geigy, p. 181. — Colorants monoazoïques pour laine, dérivés de l'acide picramique, par Farbwerke Hœchst, p. 181. — Préparation de colorants disazoïques mixtes dérivés du β_1 β_4 amidonaphtol, par Farbenfabriken Bayer, p. 183. — Préparation de colorants monoazoïques pour laine dérivés de l'acide picramique, par Farbwerke Hœchst, p. 185. — Préparation d'un colorant disazoïque primaire dérivé de l'acide α_1 α_4 amidonaphtol α_2-sulfonique, par Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, p. 185. — Préparation de colorants disazoïques primaires, dérivés de l'α_1 α_4 amidonaphtolsulfonique, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 186. — Préparation de matières colorantes substantives vertes, par Geigy, p. 188. — Production de matières trisazoïques bleues, par Société anonyme des produits Bayer, p. 190. — Préparation de colorants disazoïques secondaires de l'acide p-nitro-p-amidodiphénylamine-o m disulfonique, par Manuf. lyonnaise de matières colorantes, p. 190. — Production de matières colorantes monoazoïques rouges et violettes pour laine, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 191. — Production de colorants azoïques sur mordants, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 192. Production de colorants disazoïques au moyen de naphtylène-diamine α_1-α_3, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 193. — Préparation d'un nouvel acide et des matières colorantes qui en dérivent, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 193. — Production de colorants amidoammonium azoïques, par Actiengesellschaft für anilin Fabrikation, p. 194. — Fabrication de matières colorantes azoïques noires pour coton, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 194. — Production d'un colorant azoïque violet, par Badische anilin und sodafabrik, p. 195. — Préparation de colorants azoïques, par Badische anilin und sodafabrik, p. 195. — Production de colorants azoïques, par Badische anilin und sodafabrik, p. 195. — Production de nouveaux colorants oïques pour coton, par Farbenfabriken, p. 197. — Préparation de nouvelles matières colorantes azoïques et de produits servant à les préparer, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 198. — Production d'une nouvelle matière colorante et des laques qui en dérivent, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 199. — Matière colorante rouge brun, par Actiengesellsehaft für anilin Fabrikation, p. 201. — Matière colorante brune, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 201. — Préparation de matières colorantes vertes triazoïques, par Geigy, p. 202. — Matière colorante azoïque jaune et procédé de préparation, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 202. — Préparation de matières colorantes brunes, par Farbenfabriken, p. 205. — Préparation de matières colorantes brunes, par Farbenfabriken, p. 205. — Matières colorantes bleues trisazoïques, par Farbenfabriken, p. 206. — Matières colorantes bleues pour le coton, par Œhler, Anilin et Anilinfarbenfabrik, p. 207. — Préparation de matières colorantes rouges disazoïques, par Œhler, Anilin et Anilinfarbenfabrik, p. 207. — Matières colorantes azoïques jaune orange, par Farbenfabriken, p. 208. — Préparation d'un colorant bleu pour laine, par Meister, Lucius et Brüning, p. 225. — Préparation de colorants disazoïques primaires noirs dérivés de l'acide β_1 β_2-amidonaphtol-β_3-sulfonique, par Cassella, p. 225. — Préparation de colorants polyazoïques dérivés de l'acide métanaphtylénediaminesulfonique du brevet 89061, par Kalle, p. 225. — Préparation de colorants polyazoïques substantifs, par Badische Anilin et Sodafabrik, p. 225. — Préparation de diamidonaphtaline α_1 β_4 β_1, par Cassella, p. 226. — Préparation de colorants disazoïques secondaires, par Farbenfabriken Bayer, p. 228. — Préparation de colorants diazoïques allant du violet au rouge, par Farbwerke Mühlheim, p. 228. — Préparation de colorants polyazoïques noirs, par Kalle, p. 228 — Préparation de colorants polyazoïques dérivés de l'acide α_1 β_2-naphtylènediamine-β_3-sulfonique, par Kalle, p. 228. — Préparation de colorants azoïques substantifs, dérivés des pyrazolones, par Farbwerke Meister, p. 228. — Préparation de colorants disazoïques dérivés du stilbène, par Geigy, p. 229. — Préparation de dérivés monoazoïques en partant de l'acide α_1 α_2-nitronaphtylaminesulfonique, par Farbenfabriken Bayer, p. 230. — Préparation de colorants monoazoïques teignant sur mordants et dérivés de l'acide picramique, par Actiengesselschaft für Anilin fabrikation, p. 230. — Préparation d'azoïques dérivés des amidoammoniums, par Actiengesselschaft für Anilin fabrikation, p. 231. — Préparation de colorants monoazoïques pour mordants dérivés des acides nitroamidophénolsulfoniques, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 231. — Préparation d'un colorant disazoïque dérivé des acides α_1 α_4-phénylnaphtylaminesulfoniques, par Farbenfabriken Bayer, p. 232. — Préparation de colorants polyazoïques substantifs, par Kalle, p. 234. — Préparation de colorants monoazoïques, par Farbenfabriken Bayer, p. 234. — Production de nuances bleues presque noires sur coton et soie au moyen d'acides amidonaphtolsulniques α_1 α_2, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 236. — Préparation d'un colorant monoazoïque violet, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 236. — Préparation de colorants monoazoïques, par Société pour l'industrie chimique, p. 236. — Préparation d'une laque au moyen d'acides β-naphtylaminesulfoniques et de β-naphtol, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 239. — Production de nouvelles matières colorantes azoïques et de produits intermédiaires pour la préparation de ces colorants, par Société des produits Bayer, p. 240. — Fabrication d'une matière colorante pour laine, par Compagnie parisienne, p. 242. — Préparation de nouvelles matières colorantes azoïques, par Société des produits Bayer, p. 242. — Production de colorants monoazoïques jaune brun rouge, par Badische. Anilin und Sodafabrik, p. 243. — Fabrication de matières colorantes à mordants de nuances jaune orangé rouge, par Compagnie parisienne, p. 244. — Production de nuances orangées résistant au lavage et à la lumière, par Badische Anil. und

Sodafabrik p. 248. — Production de matières colorantes directes pour coton, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 249. — Production de colorants disazoïques au moyen d'acides m-dia-midophénol sulfoniques, susceptibles d'être chromés sur fibre, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 249. — Production de colorants nouveaux dérivant de l'acide amidonitrosalicylique, par Manufacture lyonnaise, p. 249. — Production de colorants disazoïques au moyen d'acide m-diamidophénolsulfonique, susceptibles d'être chromés, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 250. — Colorants rouges tirant sur mordants, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 252. — Nouvelles matières colorantes disazoïques trisazoïques et polyazoïques au moyen de l'acide amidonaphtolsulfonique (2. 5. 7), par Société pour l'industrie chimique, p. 252. — Nouveaux colorants azoïques, par Compagnie parisienne, p. 253. — Nouvelle matière colorante azoïque dérivée de l'acide picramique, par Picard et Cie, p. 253. — Préparation de nouveaux colorants azoïques pour coton, par Farbenfabriken Bayer, p. 255. — Préparation de matières colorantes dérivées de l'acide β_1 β_2 amidonaphtolsulfonique, par Cassella, p. 255. — Préparation de nouvelles matières colorantes azoïques et de nouveaux produits intermédiaires, par Farbenfabriken Bayer, p. 255. — Préparation de nouvelles matières colorantes trisazoïques, par Farbenfabriken Bayer, p. 256. — Préparation de nouveaux produits intermédiaires et de nouveaux colorants azoïques qui en dérivent, leur emploi en teinture et leur traitement sur la fibre, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 256. — Préparation d'un colorant azoïque violet noir pour laine, par Farbwerke Meister, p. 257. — Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes azoïques et de laques qui en dérivent par Badische anilin und Sodafabrik, p. 257. — Perfectionnements dans la préparation de monoazoïques dérivés des acides amidonaphtolsulfoniques, par Cassella, p. 257. — Préparation de colorants trisazoïques bleus, par Farbenfabriken Bayer, p. 259. — Procédé pour obtenir sur laine des nuances bleu à bleu noir solides à la lumière et au savon, par Farbwerke Meister, p. 263. — Préparation de colorants disazoïques mixtes, dérivés de la naphtyléne diamine 1. 5, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 263. — Préparation de colorants monoazoïques pour mordants, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 264. — Préparation d'un colorant pour laine, par Farbwerke Meister, p. 264. — Préparation de colorants disazoïques noirs, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 265. — Préparation de colorants azoïques dérivés des amidoammoniums, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 266. — Préparation de colorants azoïques noirs directs, par Farbwerke Meister, p. 267. — Préparation de colorants azoiques, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 267. — Matière colorante noire monoazoïque, par Kalle, p. 268. — Matière colorante disazoïque bleue, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 270. — Matière colorante disazoïque, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 270. — Procédé de préparation de matières colorantes azoïques rouges, par Farbenfabriken, p. 271. — Matières colorantes azoïques rouges, par Farbenfabriken, p. 272. — Préparation de matières colorantes disazoïques, par Farbenfabriken, p. 272.

Classe IV. — *Groupe anthracénique.*

Nouveaux dérivés teignant le coton mordancé en bain de sulfure alcalin, dérivés des amidocomposés aromatiques méthylénés, alcoylméthylénés, nitrobenzylés, amidobenzylés, oxybenzylés, nitrobenzylidénés, amidobenzylidénés et oxybenzylidénés et d'autres corps analogues de la série benzénique et de la série naphtalénique, par Société pour l'Industrie chimique à Bâle, p. 3. — Nouveaux colorants teignant le coton non mordancé en bain sulfuré alcalin, dérivés des amidocomposés aromatiques méthylénés, alcoylméthylénés, nitrobenzylés, amidobenzylés, oxybenzylés, nitrobenzylidénés et oxybenzylidénés et autres corps de la série aromatique, benzénique ou naphtalique, par Société pour l'Industrie chimique à Bâle, p. 4. — Certificat d'addition, p. 7. — Préparation de matières colorantes de la β-naphtoquinone et de ses dérivés, par Chemische Fabrik von Heyden, p. 5. — Matière colorante rouge pour coton mordancé, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 9. — Matière colorante dérivée de la naphtoquinone, par Ashworth et Bürger, p. 11. — Matières colorantes anthracéniques, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 11. — Matière colorante dérivée du bleu d'anthracène, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 11. Matière colorante bleue dérivée de l'anthraquinone et procédé de fabrication, par Farbenfabriken Bayer, p. 12. — Matières colorantes dérivées de l'anthraquinone, par Farbenfabriken, p. 12. — Nouvelle matière colorante bleue, par Farbenfabriken Bayer, p. 13. — Matière colorante bleue, par Farbenfabriken Bayer, p. 13. — Préparation d'un bleu de chrysazine, par Farbenfabriken Bayer, p. 13. — Nouvelle matière colorante bleue, par Farbenfabriken Bayer, p. 13. — Transformation de l'acide di-éthylamido-m-oxybenzylbenzoïque en acide diéthylamido-oxyanthraquinonesulfonique, par Société anonyme de matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis, p. 66. — Colorants du groupe anthracénique, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 67. — Préparation de colorants au moyen de la β-naphtoquinone et de ses dérivés, par Chemische Fabrik von Heyden, p. 69. — Couleurs dérivées des anthraquinones dialphylamidées halogénées, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 72. — Dérivés halogénés des dialphylamido-anthraquinones, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 72. — Matières colorantes de la série de l'anthracène, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 76. — Colorants de la série de l'anthracène, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 77. — Colorants dérivés de l'anthraquinone, par Farbenfabriken Bayer, p. 82. — Colorants dérivés de l'anthraquinone, par Farbenfabriken Bayer, p. 85. — Colorants dérivés de l'anthraquinone, par Farbenfabriken Bayer. p. 88. — Préparation d'acide dinitro et diamidoanthraflavique, par Farbwerke Hœchst, p. 89. — Préparation de matières colorantes au moyen du produit intermédiaire de la préparation de la naphtazarine, par Farbwerke Hœchst, p. 90. — Matières colorantes de la série de la naphtaline, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 91. — Colorants du groupe de l'anthraquinone, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 93. — Préparation de dérivés de la dinaphtylamine, par Farbenfabriken Bayer, p. 94. — Procédé de préparation de quinoneimides de la série anthracénique, par Farbenfabriken Bayer, p. 129. — Procédé de préparation d'acidyldérivés des colorants du groupe des leucothionines, par Cohn, p. 130. — Procédé de transformation de l'acide éthylbenzylamidobenzoylbenzoïque en éthylbenzylamidoanthraquinone. Addition au nº 108837, par Société de Saint-Denis, p. 131. — Procédé de transformation de l'acide éthylbenzylamidobenzoylbenzoïque en éthylbenzylamidoanthraquinone. Addition au nº 112297, par Société de Saint-Denis, p. 132. — Produits de condensation des quinizarines halogénées avec les amines aromatiques. Addition au nº 86150, par Farbenfabriken, p. 132. — Procédé de préparation de colorants bleus du groupe anthracénique, par Bayer et Cie, p. 132. — Procédé de préparation de produits de substitution halogénés des diamidoanthraquinones, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 135. — Procédé de préparation de dérivés halogénés des acides mono amidoanthraquinonemonosulfoniques, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 135 — Procédé de préparation de dérivés halogénés de l'α-amidoanthraquinone, par Farbenfabriken, p. 137. — Colorants azotés, résistant aux alcalis, dérivés des dinitroanthraquinones, par Farbenfabriken, p. 137. — Procédé de préparation d'acides sulfoniques de

colorants anthracéniques, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 139. — Préparation d'acides diamidoanthrarufine et diamidochrysazinesulfonique, par Farbenfabriken Bayer, p. 178. — Colorants benzylés de la série de l'anthracène, par Farbenfabriken Bayer, p. 178. — Colorant gris pour coton, par Farbwerke Hœchst, p. 178. — Colorants bruns pour coton, par Badische anilin et Sodafabrik, p. 180. — Colorants bleus pour coton, par Farbenfabriken Bayer, p. 180 — Préparation de quinones imides de la série de l'anthracène, par Farbenfabriken Bayer, p. 180. — Préparation d'un colorant pour coton, par Aktiengesellschaft. für anilin fabrikation, p. 182. — Préparation d'acides sulfooxyindophénolthiosulfoniques, par Chemische Fabrik Sandoz, p. 182. — Nouveaux colorants azotés de la série de l'anthracène, par Farbenfabriken Bayer, p. 183. — Préparation d'éthers de mercaptans de la série de l'anthracène, par Farbenfabriken Bayer, p. 183. — Production de colorants solubles dans l'eau au moyen de dérivés halogénés des acides monoamidoanthraquinonemonosulfoniques, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 188. — Production de colorants vert bleu de la série anthracénique, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 193. — Production de dérivés bromés de la série de l'anthraquinone, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 196. — Préparation de nouveaux colorants dérivés de l anthraquinone, par Farbenfabriken, p. 196. — Préparation de nouvelles matières colorantes de la série de l'anthracène, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 197. — Production de nouveaux colorants dérivés de l'anthraquinone, par Farbenfabriken. p. 199. — Préparation de l'acide tétraoxyanthraquinonedisulfonique, par Farbwerke Hœchst, p 201. — Matière colorante sulfonée dérivée de l'anthraquinone, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 202. — Préparation d'une matière colorante violet rouge, par Badische anilin und Sodafabrik, p 203. — Préparation d'une matière colorante jaune rouge, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 203. — Matière colorante bleue. par Farbenfabriken, p. 206 — Matière colorante bleue dérivée de l'anthrarufine, par Farbenfabriken, p. 206. — Préparation de diacétylanthrapurpurine, par Knoll, p. 227. — Préparation d'un colorant bleu dérivé de la p-diamidochrysazine, par Farbenfabriken Bayer, p 229. — Préparation d'un colorant bleu dérivé de l'anthracène, par Farbenfabriken Bayer, p. 229. — Préparation de colorants verts de la série de la naphtaline, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 230. — Préparation de colorants dérivés du phénylanthracène, par Farbenfabriken Bayer, p. 232. — Préparation d'un colorant bleu dérivé de l'amidooxyanthraquinone, par Farbenfabriken, p. 233. — Préparation d'acide dihydroxylaminochrysazinedisulfonique, par Farbenfabriken Bayer, p. 233. — Préparation d'un colorant direct, par Farbwerke Meister, p. 233. — Préparation de colorants solubles dérivés de l'anthracène par Badische anilin und Sodafabrik, p. 234. — Préparation de colorants anthracéniques verts solides au foulon, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 236. — Préparation de dérivés de l'anthraquinone, par Badische anilin und Sodafabrik p. 236. — Préparation de colorants bleu verts dérivé de l'anthraquinone, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 236. — Préparation de colorants bleus solides au foulon, appartenant au groupe de l'anthracène, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 238. — Fabrication de nouvelles matières colorantes dérivées de l'anthraquinone, par Farbenfabriken Bayer, p. 239. — Préparation d'acides sulfoniques de nouvelles matières colorantes de l'anthraquinone, par Farbenfabriken, p. 239. — Production de dérivés halogénés de la 1 : 4 diamidoanthraquinone et des matières colorantes dérivées, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 240. — Production de colorants de la série de l'anthracène, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 244. — Production de colorants teignant sur mordants de jaune à orangé, par Lange, p. 246. — Production de colorants de la série de l'anthracène, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 247. — Production de tétra et polyoxynaphtalènes et leur application en teinture, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 248. — Production de colorants anthracéniques acides, variant du bleu au vert, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 249. — Production de colorants de la série de l'anthracène, solubles dans l'eau, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 251. — Colorant bleu de la série de l'anthracène, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 252. — Colorants de la série de l'anthracène allant du bleu au bleu vert, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 252. — Matière colorante de la série de l'anthracène, par Compagnie parisienne, p. 252 — Préparation d'un colorant bleu pour mordants, dérivés de l'anthraquinone, par Farbwerke Meister, p. 253. — Préparation de colorants dérivés de l'alizarine teignant les fibres végétales, par Meister Lucius, p 257. — Préparation de nouveaux dérivés halogénés de la série de l'anthracène, par Badische anilin und Sodafabrik, p 259. — Préparation de matières colorantes de la série de l'anthracène, par Farbenfabriken, p. 261. — Perfectionnements dans la préparation de produits intermédiaires et de colorants dérivés de l'anthraquinone, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 266. — Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes de l'anthracène, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 266.

Classe V. — *Colorants aziniques (safranines, indulines etc.).*

Matière colorante bleu vert de la série des osazines, par Badische anilin und Sodafabrik, p 11 — Matière colorante basique bleue, par Farbwerke de Hœchst, p. 11. — Matière colorante basique bleue, par Farbwerke de Hœchst, p. 12. — Dérivés chlorés des rosindulines, par Keermann, p. 74. — Production de matières colorantes, par Sandoz, p. 77. — Colorants dérivés des oxazines par Durand, Huguenin et Cie, p. 88. — Dérivés de l'azonium, par Ullmann et Keermann, p. 90. — Matières colorantes teignant sur mordants, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 91. — Préparation de rosindulines chorées, par F. Kehrmann, p. 181. — Fabrication de gallocyaninesulfos, par Durand-Huguenin, p. 191. — Production de nouvelles matières colorantes dérivées des oxazines et teignant du bleu violet au bleu verdâtre, par Durand-Huguenin, p. 194. — Préparation de leuco-gallocyanines sulfonées, par Durand-Huguenin, p. 207. — Préparation de gallocyanine sulfonée, par Durand-Huguenin, p. 207. — Matière colorante dérivée de la gallocyanine, par Durand-Huguenin, p. 207. — Préparation de colorants bleus du groupe de la gallocyanine, par Compagnie Sandoz, p. 227. — Préparation de colorants oxaziniques teignant en bleu intense, par Durand-Huguenin, p. 231. — Préparation de leucogallocyanine et d'acides gallocyaniquesulfoniques, par Durand Huguenin, p. 231. — Préparation de colorants pour la laine et la soie, par Louis Haas et The Vidal fixed aniline, p. 232. — Préparation de colorants du groupe des quinoneimides teignant sur mordants, par Chemische fabrik von Heyden, p. 236.

Classe VI. — *Colorants thiaziniques et colorants soufrés divers.*

Nouvelles matières colorantes noires substantives, par Société des matières colorantes de Saint-Denis, p. 4. — Production d'un colorant noir au moyen d'α_1-α_4-dinitronaphtaline, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 4. — Colorant noir direct pour coton, par Stolaroff, p. 4. — Production d'un colorant noir direct pour coton, par actiengesellschaft für ani-

lin fabrikation, p. 5. — Fabrication d'un colorant renfermant du soufre, dérivé de la nitrooxydiphénylamine par Weissberg, p. 6. — Production de dérivés soufrés des indophénols à l'état pur, par Société pour l'Industrie chimique à Bâle, p. 7. — Préparation de matières colorantes noires teignant le coton directement, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 7. — Matières colorantes noires teignant le coton sans mordant, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 7. — Matières colorantes teignant le coton directement, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p 8 — Matière colorante sulfurée noir vert, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p 9. — Matière colorante sulfurée bleu noir, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 9. — Matière colorante sulfurée vert noir, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 10. — Matière colorante sulfurée noire, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 10. — Préparation d'une matière colorante noire sulfurée, par Farbwerke de Hœchst, p. 10. — Matière colorante sulfurée noire, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 10. — Matières colorantes teignant le coton en vert olive, par Farbenfabriken Bayer, p. 10. — Matières colorantes sulfurées brunes, par Ashworth et Bürger, p. 11. — Matière colorante brune sulfurée, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 12. — Matière colorante noire sulfurée, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 12. — Matière colorante sulfurée dérivée de la naphtazarine, p. 12. — Matières colorantes violettes, par Farbenfabriken Bayer, p. 13. — Colorant brun pour coton, par Cassella et Cie, p. 65. — Couleurs coton bleues, par Bayer et Cie. p. 69. — Colorants bleus pour coton, par Farbenfabriken Bayer, p. 69. — Colorant noir, par Farbwerke Mühlheim, p. 70. — Couleur coton bleue, par Farbenfabriken Bayer, 3 brevets, p. 70. Noir direct pour coton, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 70. — Colorant noir soufré, par Farbwerke Hœchst, p. 71. — Colorant coton noir vert, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 71. — Préparation de noirs substantifs, par Société anonyme de matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis, p. 71. — Colorant brun direct, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 71 — Dérivés sulfurés purs des indophénols, par Société pour l'Industrie chimique, à Bâle, p. 76. — Dérivés polynitrés des oxydialphylamines et matières colorantes qui en dérivent, par Cassella et Cie. p 76. – Matières colorantes bleues pour coton, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 77. — Nouvelles matières colorantes noires, par Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint Denis, p 78. — Colorants noirs, par Geigy p. 81. — Manufacture de matières colorantes, par Read Holliday and Sons, p 83. — Colorants pour coton, par Farbwerke Hœchst, p. 84. — Colorants noirs contenant du soufre, par Farbwerke Hœchst, p. 85. — Colorants noirs directs, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, 2 brevets. p. 86 — Matières colorantes directes, par Farbwerke Hœchst. p. 87. — Matières colorantes contenant du soufre, par Green, Meyenberg et la Clayton Aniline C°. p. 88. — Colorants bleus pour coton, par Farbwerke Hœchst p. 89. — Colorants directs contenant du soufre, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 89. — Matières colorantes brunes, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 90. — Nouvelles matières colorantes, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 90. — Perfectionnements dans la fabrication de matières colorantes, par Lepetit, Dollfus et Gansser, p. 93. — Colorant noir direct, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 95. — Colorants contenant du soufre, par Read, Holliday and Sons, p 95. — Procédé de fabrication de colorants substantifs pour coton, par Deutsche Vidal-Farbstoff Actiengesellschaft, p. 132. — Procédé de fabrication d'un noir pour coton, par Actiengesellschaft fur anilin fabrikation, p. 133. — Colorant noir dérivé de l'$\alpha_1\alpha_4$-dinitronaphtaline, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 133. — Colorant brun teignant sur mordants, dérivé de l'acide rufigallique, par Farbenfabriken, p. 133. — Procédé de fabrication de colorants violets noirs directs pour coton ; par Badische anilin und Sodafabrik, p. 134. — Procédé de préparation de colorants directs noirs pour coton, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 134. — Procédé de préparation d'une couleur bleue contenant du soufre, par Farbwerke, p. 134. — Colorants directs pour le coton, par Société française de couleurs d'aniline de Pantin, p. 134. — Procédé de fabrication d'un colorant bleu violet teignant directement le coton, par Farbwerke, p. 134. — Procédé de fabrication d'une couleur gris bleu pour coton, par Farbwerke, p. 134. — Procédé de préparation de colorants contenant du soufre, par Dreher, p 137. — Procédé de fabrication d'un colorant noir substantif pour coton, par Deutsche Vidal Farbstoff-Aktiengesellschaft, p. 137. — Colorants noirs substantifs pour coton, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 139. — Procédé de fabrication d'un bleu direct pour coton, par Deutsche Vidal Farbstoff Actiengesellschaft, p. 140. — Procédé de préparation d'un colorant noir soufré, par Dahl et Cie, p. 140. — Procédé de préparation de colorants soufrés teignant directement, par Gesellschaft fur chemische Industrie, p. 140. — Procédé de préparation d'un colorant noir direct pour coton, par Deutsche Vidal Farbstoff Actiengesellschaft, p. 140. — Procédé de préparation d'un colorant pour coton, par Farbwerke, p. 140. – Procédé de préparation d'un colorant noir substantif pour le coton, par Kalle, p. 140. — Préparation d'un colorant vert teignant le coton sans mordant, par Farbenfabriken Bayer, p. 185. — Préparation d'un bleu direct, par Farbwerke Hœchst, p. 186. — Préparation d'un noir direct, par Farbwerke Hœchst, p. 186. — Préparation de colorants directs, par Rudolf, p. 186. — Colorants contenant du soufre et teignant le coton non mordancé en brun violet, par Société pour l'industrie chimique à Bâle, p. 187. — Préparation de matières colorantes sulfurées, par The Clayton aniline company Limited, p. 187. — Fabrication de matières colorantes bleu noir contenant du soufre, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 187. — Production de dérivés soufrés des indophénols à l'état pur, par Société pour l'industrie chimique, p. 189. — Production d'un colorant noir pour coton, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 190. — Colorant noir pour coton, par actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 190 – Préparation d'une matière colorante bleue contenant du soufre, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 190. — Production d'un colorant noir pour coton, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation p. 191 — Matière colorante noire pour coton, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 191 — Matière colorante noire pour coton, par Actiengesellsckaft für anilin fabrikation, p. 191. — Production d'une matière colorante noire pour coton, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 191. — Production d'une matière colorante noire pour coton, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p 191 — Préparation d'une matière colorante sulfurée, capable de teindre le coton directement, par Kalle, p. 192 — Fabrication d'une matière colorante brune pour coton dérivant de la 1 : 8 dinitronaphtaline, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, p. 192. — Production d'un composé leuco-sulfuré, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 193. — Production de colorants sulfurés allant du violet au bordeaux, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, p. 196. — Préparation de nouveaux colorants noirs substantifs, par Société anonyme des matières colorantes de Saint Denis, p. 197. — Préparation d'un nouveau colorant noir, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 199. — Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes par Cassella, p. 199. — Préparation de dérivés de l'indazol et de matières colorantes, par Cassella, p. 201. — Matière colorante noire sulfurée, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 202 — Préparation d'une matière colorante sulfurée brune, par Cassella, p. 203. — Matière colorante sulfurée brune, par Cassella, p. 204. — Matière colorante sulfurée bleue, par Farbwerke Hœchst, p. 204. — Matière colorante sulfurée

bleue, par Farbwerke Hœchst, p. 204. — Matière colorante brune, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 204. — Matière colorante brune, par Farbwerke Hœchst, p. 205. — Préparation d'un colorant noir pour coton, par Rudolf, p. 226. — Préparation d'un colorant soufré dérivé de l'indazol, par Cassella, p. 229. — Préparation d'un colorant brun dérivé de la dinitronaphtaline-$\alpha_1\alpha_4$, par Farbwerke Meister, p. 229. — Préparation d'un colorant substantif contenant du soufre dérivé de la pyridine, par Kalle, p. 231. — Préparation d'un colorant soufré dérivé du dinitrophénylamidoindazol, par Cassella, p. 231. — Préparation d'un colorant bleu contenant du soufre, par Farbwerke Meister, p. 232. — Préparation de colorants directs teignant le coton en brun ou en noir, par Lepetit, Dollfus et Gausser, p. 233. — Préparation d'un colorant bleu contenant du soufre, par Farbwerke Meister, p. 233. — Préparation de colorants directs sulfurés, par Société pour l'industrie chimique, p. 237. — Préparation de colorants noirs substantifs, par Société de Saint Denis, p. 237. — Préparation de colorants sulfurés directs, par The Clayton aniline, p. 237. — Préparation d'un colorant noir pour coton, par Actiengesselschaft f. anilin fabrikation, p. 237. — Préparation d'un colorant brun direct, par Actiengesselschaft für anilin fabrikation, p. 238. — Fabrication de matières colorantes bleu-noir contenant du soufre, par Compagnie parisienne, p. 239. — Nouvelles couleurs brunes sulfurées directes et leur procédé de fabrication, par Vidal, p. 239 — Nouvelles matières colorantes noires substantives, par Société de Saint-Denis, p. 240. — Production de colorants bleus pour coton, par Manufacture lyonnaise, p. 240 et 241. — Fabrication de matières colorantes bleues pour coton, par Compagnie parisienne, p. 241 — Production de nouveaux dérivés de l'alphyl : 1 : 4 nitronaphtylamine et de nouveaux colorants substantifs qui contiennent du soufre, qui en dérivent, par Fabrique Sandoz, p. 241. — Production de colorant brun pour coton, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 243. — Fabrication d'une matière colorante bleue contenant du soufre et dérivant de la p-amido-p-oxydiphénylamine, par Compagnie parisienne, p. 243 — Fabrication de matières colorantes soufrées pour coton et dérivant des dinitronaphtalines 1 ; 8 et 1 : 5 de la trinitronaphtaline et de leurs dérivés, par Compagnie parisienne, p 243 — Production d'un colorant soufré pour coton, par Actiengesellschaft für anilin fabrication, p. 243. — Fabrication de produits de condensation des dinitronaphtalines 1 : 8 et 1 : 5 et des colorants qui en dérivent, par Société parisienne, p. 243. — Production d'un colorant soufré dérivant de la p-dialcoylamido p-oxydiphénylamine ainsi que son leucodérivé, par Manufacture lyonnaise, p. 244. — Fabrication de nuances solides, par Compagnie parisienne, p. 244. — Production de produits substitués des colorants soufrés, par Société des produits Bayer, p. 244. — Production d'un colorant soufré pour coton, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 245. — Production d'un colorant noir pour coton, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 245. — Production de nouvelles matières colorantes substantives noires, par Société Levinstein, p. 246. — Production de colorants substantifs bleus et de matières premières servant à leur préparation, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 246. — Fabrication de matières colorantes contenant du soufre, dérivées de la m-toluylènediamine, par Geigy, p. 246. — Fabrication de matières colorantes substantives variant du brun au brun noir, par Allers, p. 247. — Production d'un colorant noir pour coton, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 247. — Production de matières colorantes contenant du soufre, par Geigy, p. 247. — Production d'un colorant de la 1 : 5 di-nitronaphtaline, par Compagnie parisienne, p. 247. — Prédaration de colorants de la série de la thiazine et de corps intermédiaires pour la préparation de ces colorants, parKehrman, p. 247. — Production de colorants bleus teignant le coton sans mordant, par Badische anilin und sodafabrik, p. 250. — Production d'un colorant noir, par Kœchlin, p.250. — Production d'indophénolthiosulfos au moyen d'acides phénolsulfurés et leur transformation en nouveaux dérivés sulfurés d'indophénol, par Société pour l'industrie chimique, p. 251. — Fabrication d'une matière colorante soufrée dérivant de la 2 : 4 ; dinitro-p-oxydiphénylamine, par compagnie parisienne, p. 251. — Fabrication d'un colorant noir, par Kœchlin, p. 251. — Production de matières colorantes soufrées noires teignant directement le coton, par Compagnie parisienne, p. 251. — Production de colorants bleus contenant du soufre, dérivés de la p-monoalcoylamido-p-oxydiphénylamine, par Manufacture lyonnaise, p. 253. — Préparation de nouvelles matières colorantes et de matières premières, par Badische anilin und sodafabrik, p. 253. — Préparation d'une matière colorante teignant le coton en noir, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 254. — Perfectionnements dans la préparation d'un noir pour coton solide aux acides, par Stolaroff, p 257 — Préparation d'un colorant noir teignant le coton directement, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 258. — Préparation d'un colorant noir teignant le coton sans mordant, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 258. — Préparation d'un colorant noir direct, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 258. — Préparation de nouveaux colorants, par le D[r] Lange, p. 258. — Préparation de nouveaux composés aromatiques et de matières colorantes qui en dérivent, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 258. — Préparation d'une nouvelle matière colorante bleue, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 259. — Préparation d'un colorant noir direct, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 262. — Préparation d'un colorant bleu soufré, par Farbwerke Meister, p. 262. — Préparation d'un nouveau colorant noir, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 262. — Préparation d'un colorant noir pour coton, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 262. — Perfectionnements dans la préparation de colorants directs, par Kalle, p. 263 — Préparation d'un colorant brun pour coton au moyen de la dinitronaphtaline 1 : 8, par Farbwerke Meister, p. 263. — Preparation de produits de condensation du p-amidophénol et de ses homologues, par Rudolph, p. 264. — Préparation d'un leucodérivé renfermant du soufre, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation., p. 265. — Préparation de matières colorantes contenant du soufre, par Badische anilin und sodafabrik, p. 267. — Préparation d'indophénothiosulfonates dérivés des indophénols sulfonés, par Société pour l'industrie chimique, p. 268. — Matière colorante bleue sulfurée, par Badische anilin Sodafabrik, p. 269.

Classe VII. — *Acridines et dérivés.*

Production de nouveaux colorants de la naphtacridine, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 4. — Colorants de la série des acridines, par Farbenfabriken Bayer, p. 84. — Dérivés de l'acridinium, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 84. — Colorants dérivés de l'acridinium, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 86. — Dérivés alkylés de la série des acridines, par Société pour l'industrie chimique à Bâle, p. 95. — Colorants jaunes et bruns du groupe de l'acridine, par Farbenfabriken, p. 133. — Colorants bruns de la série de l'acridine, par Farbenfabriken, p. 128. — Préparation de colorants jaune orangé de la série de la naphtacridine, par Aktiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 185. — Production de matières colorantes alcoylées de la série de l'acridine, par Société pour l'industrie chimique, p. 188. — Production de nouveaux colorants de la série de l'acridine et de nouveaux produits intermédiaires pour la production de colorants, par société anonyme des produits Bayer, p. 193. — Préparation d'un colorant jaune orangé de la série des acridines, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 200. — Préparation d'une

matière colorante jaune orangée, par Société pour l'industrie chimique, p. 207. — Matières colorantes jaunes dérivées des acridines, par Société pour l'industrie chimique, p. 208. — Préparation de dérivés de la naphtacridine, par Ullmann, p. 225. — Préparation de colorants dérivés de l'acridine au moyen de la formaldéhyde, par Badische anilin und sodafabrik, p. 230. — Préparation de colorants dérivés de l'acridine en partant de la benzaldéhyde, par Badische Anilin und sodafabrik, p. 230. — Préparation de colorants dérivés de l'acridine, par Ullmann, p. 231. — Préparation des tolunaphtacridines, par Ullmann, p. 234. — Préparation d'un colorant dihydroxylé dérivé de l'acridine, par Cassella, p. 237. — Production de colorants jaune orangé dérivés de l'acridine, par actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 242. — Production d'acridines dihydroxylées, par Manufacture lyonnaise, p. 245. — Préparation de nouvelles matières colorantes de la série de l'acridine, par Farbenfabriken, p. 265.

Classe VIII — *Colorants du groupe indigotique.*

Préparation d'éthers acylphénylglycine-o-carboxyliques dialcoylés et de produits indoxyliques et indigotiques qui en résultent, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 3. — Préparation de colorants indigotiques et de produits intermédiaires, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 3. — Procédé de transformation de l'indigo cristallin en indigo bleu réductible sous forme d'une poudre ou d'une pâte, par Geigy, p. 4. — Production d'indigo finement divisé parfaitement stable dans la cuve, par Badische anilin und Soda Fabrik, p. 4. — Préparation d'une pâte fluide d'indigo qui ne dépose pas, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 5. — Préparation de dérivés indoxyliques, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 12. — Préparation de l'indigo, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 72. — Fabrication de l'acide isatique, par Farbenfabriken Bayer, p. 72. — Préparation de de monoacétylindoxyle, par Farbenfabriken Bayer, p. 73. — Préparation du diacétylindoxyle et de ses dérivés, par Farbenfabriken Bayer, p. 73. — Procédé pour isoler deux nitro-m-toluylaldéhydes du produit de nitration du m-toluylaldéhyde, tous deux utilisables pour la préparation de l'indigo, par Société chimique des usines du Rhône, p. 73. — Dérivés de l'indoxyle, par Farbenfabriken Bayer, p. 78. — Préparation d'α-isatine anilide et d'isatine, par Geigy et C°, p. 79. — Préparation d'α-isatine anilide, d'indigo et de rouge d'indigo, par Geigy, p. 80. — Préparation d'indigo et de produits de substitution, par Chemische Fabrik Von Heyden, p. 88. — Colorants du groupe de l'indigo, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 93. — Préparation d'indigo sous une forme facilement soluble dans la cuve, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 95. — Dérivés de l'indigo blanc, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 96. — Procédé de préparation de l'isonitroso-éthényldiphénylamidine, par Geigy, p. 130. — Procédé de préparation d'une thioamide, par Geigy, p. 130. — Procédé de préparation de l'isatine, par Geigy, p. 131. — Procédé de préparation de l'α-isatinanilide, par Geigy, p. 131. — Extraction de l'indigo des plantes indigofères, par Calmettes, p. 192 — Procédé de traitement des plantes indigofères par la diastase, par Geugnier et Valette, p. 194. — Perfectionnements dans la préparation de leuco-indigo, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 200. — Perfectionnements dans la préparation de leuco-indigo, par Badische anilin und Sodafabrik p. 200. — Procédé pour transformer l'indigo en une forme facilement réductible, par Geigy, p. 200. — Préparation de monoacétylindoxyle, par Farbenfabriken, p. 204. — Préparation d'indigo pur, par Geigy, p. 234. — Préparation de l'indigo et de ses homologues, par Geigy, p. 236. — Préparation d'un produit de condensation homogène et stable de la formaldéhyde avec l'indigo blanc, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 237. — Préparation d'indigo et d'indigo substitué au moyen des éthers des acides anthranilamidoacétiques par Chemische fabrik von Heyden, p. 238. — Production de colorants indigotiques, par Badische anilin und Sodafabrik p. 242.— Procédé pour la fabrication de l'indigo, par Compagnie Parisienne, p. 245. — Transformation des dérivés indigotiques en bleu d'indigo, par Badische anil und Sodaf., p. 245. — Procédé de production d'indigo, par Erdmann, p. 248. — Préparation de l'α-thioisatine et d'indigo, par Geigy, p. 252. — Perfectionnements dans la production de pâte d'indigo, par Badische anilin für Sodafabrik, p. 254. — Préparation d'homologues de l'α-isatine anilide et d'indigo, par Geigy, p. 260. — Perfectionnements dans la préparation d'une pâte d'indigo soluble, par Flick frères, p. 262.

Classe IX. — *Couleurs produites sur fibre.*

Obtention sur fibres de colorations très résistantes, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 9. — Production sur fibres des colorants noirs au moyen des amidonaphtimidazols substitués, par A. Gallinek, p. 66. — Méthode pour obtenir des nuances bleu noir sur des étoffes teintes en noir immédiat, par Cassella, p. 232. — Production de noir d'aniline sur laine et autres filaments ou fibres d'origine animale, par Bethmann, p. 250. — Matière colorante noire, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 270.

Classe X. — *Colorants divers.*

Production de laques rouges, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 5. — Matière colorante jaune, par Farbwerke de Hœchst, p. 13. — Matière colorante orange, par Farbwerke de Hœchst, p. 13. — Nouvelle matière colorante bleu-rouge, par Farbenfabriken Bayer, p. 14. — Couleur coton brune, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 69. — Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 81. — Colorants dérivés des acides amido-oxycarboniques ou de leurs produits de substitution, par Chemische fabrik von Heyden, p. 135. — Production de matière colorante bleue au moyen de dinitronaphtaline $\alpha_1\alpha_3$, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 188. — Préparation des dérivés de nitronaphtaline provenant de la combinaison de 1 ; 4 chloronitronaphtaline, par Chemische fabrik Griesheim-Electron, p. 190. — Fabrication par l'ammoniaque de la matière astringente et colorante de l'écorce de « Cuy-gia » Rhizophora Mangle », par Lefeune, p. 191. — Fabrication de matières colorantes substantives pour coton et solides à l'alcali, aux acides et à la lumière, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 192. — Production de matières colorantes, par Rudolph, p. 192. — Matière colorante vert jaune, par Farbwerke Hœchst, p. 203. — Préparation de colorants directs teignant en gris foncé, par Farbwerke Meister, p. 238. — Nouveau genre de couleurs, par Lumière, p. 244. — Nouvelle matière colorante appelée « Oléocyanine » et son dérivé, la gélatine végétale colorée ou non, par Trottier, p. 245. — Nouvelles matières colorantes basiques, par Société des produits Bayer, p. 250. — Préparation de produits de transformation de matières colorantes, par Farbwerke Meister, p. 254 — Préparation de colorants substantifs solides aux alcalis, aux acides et à la lumière, par Farbwerke Meister, p. 264. — Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes, par Haagen, p. 266. — Procédé de fabrication de couleurs basiques, par Farbenfabriken, p. 269.

Classe XI. — *Produits intermédiaires.*

Produits de transformation des matières colorantes dérivées du goudron de houille, par Cie parisienne de couleurs d'aniline, p. 4. — Dérivés bromés de l'oxyanthranol, par Nuesch, p. 6. — Préparation d'amidoaldéhydes aromatiques, par Bœhringes, p. 8. — Préparation de paradiéthylamidobenzaldéhyde, p. 8. — Préparation d'un dérivé de la dinaphtylamine, par Farbwerke de Hœchst, p. 9. — Diamidonaphtol, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 10. — Préparation d'aldéhyde orthonitrobenzoïque et d'acide o-nitrobenzoïque par oxydation de l'o-nitrotoluène, par Mandy et Holdmann, p. 10. — Production de nouvelles bases aromatiques dérivées des amines primaires parasubstituées, par Erdmann, p. 62.— Production de nouvelles bases aromatiques, par Société Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 62. — Préparation de l'acide $\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtol-α_3-sulfonique, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 65. — Préparation d'acides nitrosonaphtoldisulfoniques au moyen d'acide $\alpha_1\alpha_4$-dinitronaphtaline $\beta_2\beta_3$-disulfonique, par Kalle et Cie, p. 65. — Fabrication d'éther diméthylsulfurique, par actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 72. — Purification de l'anthracène, par Wilton, p. 73. — Dérivés de la 1-8 et de la 1-5 dinitroanthraquinone, par Farbwerke Hœchst, p. 74. — Condensation de composés méthyléniques avec des dérivés nitrosés aromatiques, par Sachs, p. 76. — Préparation d'oximes des dérivés nitrés aromatiques, par Farbwerke Hœchst, p. 77. — Procédé pour rendre stables les bases nitrosées, par Farbwerke Hœchst, p. 83. — Nouveaux acides sulfoniques, par Levinstein, p. 83. — Nouveau diamidonaphtol, par Cassella, p. 83. — Dérivés du naphtol, par Farbenfabriken Bayer, p. 84. — Acides sulfoniques de la gallocyanine, par Durand, Hüguenin et Cie, p. 85. — Conversion des dialkylrhodamines en leurs éthers par Farbwerke Hœchst, p. 86. — Acides sulfiniques aromatiques, par Société pour l'industrie chimique, à Bâle, p. 92. — Préparation de sulfazides, par Société pour l'industrie chimique, à Bâle, p. 92. — Préparation d'un acide amidonaphtolsulfonique, par Farbenfabriken Bayer, p. 92. — Produits intermédiaires, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 93. — Préparation de nitrobenzaldéhyde, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 94. — Nouveaux produits intermédiaires, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 94. — Produits d'oxydation des nitrotoluènes, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 95 — Préparation d'amines au moyen des dérivés azoïques, par Bœhringer, p. 96. — Procédé de préparation d'acides carboxylalcoylanthraniliques, par Farbenfabriken Bayer p. 129. — Procédé de préparation de dérivés méthylhalogénés d'acides oxycarboniques aromatiques et de leurs éthers simples ou composés, par Farbenfabriken Bayer, p. 129 — Préparation d'acides amidophénylglycinesulfoniques et de leurs homologues, par Farbenfabriken Bayer, p. 129. — Procédé de préparation d'éther méthylanthranilique, addition au n° 110386, par Ernst et Hugo Erdmann, p. 130. — Procédé de préparation de l'acide $\alpha_1\alpha_4$ amidonaphtol $\beta_2\beta_3$ disulfonique, par Farbenfabriken, p. 130. — Procédé général de préparation d'acides sulfoniques, par Ernst Lamberts, p. 130. — Procédé de préparation de dérivés méthylhalogénés d'oxyaldéhydes aromatiques, par Farbenfabriken, p. 133. — Procédé de préparation d'oxyméthyl et d'alcoyloxyméthyldérivés d'acides oxycarboniques aromatiques, par Farbenfabriken, p. 133. — Procédé de préparation de l'acide anthranilique au moyen de l'o-nitrotoluène, par Badische anilin und Sodabrik, p. 135. — Procédé de préparation de β-dinaphtylamine et de ses dérivés, par Farbenfabriken, p. 135. — Procédé de séparation du m-et du p-crésol par Raschig, p. 136. — Procédé de préparation d'hydrocyancarbodiphénylimide au moyen de la thiocarbanilide, par Geigy, p. 136. — Procédé de préparation d'acides benzaldéhyde-o-sulfoniques substitués, par Levinstein, p. 137. — Procédé de préparation du p-diamidostilbène, par Martin Freund et Rob Niederhofheim, p. 137. — Procédé de préparation de sulfo-urées de la série de la naphtaline contenant des groupes hydroxyles libres, par Farbenfabriken, p. 138. — Procédé de préparation d'urées de la série de la naphtaline contenant des groupes hydroxyles libres, par Farbenfabriken, p. 138. — Procédé pour séparer l'o-nitrobenzaldéhyde d'avec ses isomères, par Karl Erhart, p. 138. — Procédé électrolytique de préparation de nouvelles matières colorantes, par Lœb, p. 139. — Préparation de produits de condensation des dérivés méthyléniques avec les p-nitrosamines, par F. Sachs, p. 177. — Extraction de l'aldéhyde orthochlorobenzoïque du mélange de chlorures de benzyle orthonitré et orthochloré obtenu lors de la chloruration de l'o-nitrotoluène, par Kalle, p. 177. — Préparation d'hydrocyanocarbodialphylimides au moyen de thiourées, par Geigy, p. 177. — Procédé de préparation des thioamides en partant des hydrocyanocarbodialphylimides, par Geigy, p 177. — Préparation des homologues de l'α-isatine anilide, par Geigy, p. 180. — Préparation d'acide dinitrochlorobenzènesulfonique, par Aktiengesellschaft für anilinfabrikation, p. 180. — Préparation d'un acide sulfonique de la naphtazarine, par Farbwerke Hœchst, p. 181. — Préparation d'acide orthocyanocinnamique, par Farbenfabriken Bayer, p 183. — Préparation d'un acide monoacétyle-$\alpha_1\alpha_2$-naphtylènediaminesulfonique, par Cassella, p. 183. — Préparation d'acides amidobenzylanilinesulfoniques et des homologues, par Farbwerke Hœchst, p. 183. — Préparation de dérivés chlorés de la pyridine, par Chemische fabriken von Heyden, p. 184. — Préparation d'acides dinitronaphtalinesulfoniques, par Farbwerke Hœchst p. 184. — Préparation des éthers neutres de l'acide acétylphénylglycineorthocarbonique, par Farbenfabriken Bayer, p. 184. — Préparation de dicyanhydroquinone, par Farbenfabriken Bayer, p. 184. — Préparation du p-oxycarbostyryle, par Badische anilin et Sodafabrik, p. 184. — Préparation de l'$\alpha_1\alpha_2$ nitronaphtylamine et de ses dérivés alkylés au moyen de l'$\alpha_1\alpha_2$ nitrochloronaphtaline, par Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, p. 185. — Réduction électrolytique des nitrés en amines, par Bœhringer et fils, p. 185. — Préparation d'acides p-amidophénylglyoxyliques, de leurs homologues et de leurs produits de substitution, par Bœhringer et fils, p. 184. — Préparation d'acides p-amidophénylglyoxyliques et de leurs dérivés par Bœhringer, p. 186. — Production d'acide 1 : 8 amidonaphtol 4-sulfonique, par Badische anilin und sodafabrik, p. 196. — Procédé pour séparer le méta du paracrésol, par Raschig, p. 197 — Préparation d'éthers carbamiques, par Farbenfabriken, p. 198. — Préparation d'hydrocarbures aromatiques fluorés, par Valentinier, p. 201. — Procédé de séparation des crésols, par Raschig, p. 201. — Procédé pour séparer le méta du paracrésol, par Raschig, p. 202. — Acides amidosulfoniques, par Turner, p. 202. — Préparation d'un dérivé amidonaphtolsulfonique, par Farbenfabriken Bayer, p. 202. — Préparation d'acide propionylsalicylique, par Farbenfabriken, p. 202. — Préparation de l'éther méthylique de l'acide anthranilique par actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 203. — Préparation de l'acide anthranilique, par Badische anilin und sodafabrik p. 203. — Dérivés des vinyldiacétone-alkamines, par Chemische fabrik auf actien, p. 204. — Acide méta amidotolyloxaminesulfonique β, par Schœllkopf, Hartfort et Hanna, p. 206. — Acide méta-amidotolyloxamine sulfonique par Schœllkopf, Hartfort et Hanna, p. 206. — Procédé pour obtenir des hydrosulfites, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 211. — Procédé pour obtenir des amidobenzhydrols primaires, par Kalle, p 211 — Procédé pour rendre stables les bases nitrées, par Farbwerke Meister Lucius et Bruning, p 212. — Préparation d'éthers carboniques des phénols, par Chemische fabrik v. Heyden, p 226. — Procédé pour transformer les oxynaphtalines en amines correspondantes, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 226. — Préparation de quinone

et d'hydroquinone, par Kempf, p. 227. — Préparation d'urées cycliques, par Traube, p. 227. — Préparation d'un leucodérivé sulfuré en partant de l'orthoparadiamidophénol, par Actiengeselschaft für anilin fabrikation, p. 227. — Préparation de produits de condensation de dérivés p-nitrosés des amines secondaires ou tertiaires avec les composés méthyléniques, par Lachs, p. 227.— Préparation d'$\alpha_1\alpha_2$-nitro-naphtol et de ses éthers au moyen de l'$\alpha_1\alpha_2$-nitrochloronaphtaline, par Chemische fabrik Griesheim, p. 227 — Préparation de l'acide ω-cyanométhylanthranilique nitrile de l'acide phénylglycineorthocarbonique), par Farbwerke Muhlheim Léonhardt et Cie, p. 228. — Préparation de dérivés diparasubstitués de la diphénylamine ayant des positions ortho-libres, par Farbwerke Meister, p. 229. — Préparation de dérivés halogénés de l'anthracène dans lesquels l'élément halogène se trouve lié au carbone central, par Farbenfabriken Bayer, p. 229. — Préparation d'un produit de condensation du p-amidophénol, par Rudolf, p. 229. — Préparation de produits de condensation d'aldéhydes aromatiques avec les amines primaires ou leurs acides sulfoniques, par Walter, p 232. — Préparation de p-diamidodiphénylamine-m-sulfonique, par Farbwerke Meister, p. 233. — Préparation de l'éther benzylique de l'acide salicylique, par Actiengesellschaft für anilin fabrikation, p. 234. — Préparation de bases du type de l'hexahydrooxybenzylamine, par Farbwerke Meister, p. 234. — Préparation de p-amidobenzaldéhydeorthosulfonique, par Levinstein, p. 235. — Préparation de tétrahydrobenzylamine, par Farbwerke Meister, p. 235. — Procédé pour transformer les anthradiquinones ou les anthradiquinoneimides en oxyanthraquinones ou amidoxyanthraquinones, par Farbenfabriken Bayer, p. 236. — Préparation de nitrométaphénylènediaminesulfonique, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 238. — Préparation d'acides amidophényltartroniques, par Bœhringer, p. 238. — Préparation d'acides thiosulfoniques des amines aromatiques et des métadiamines par The Clayton aniline, p. 238. — Préparation d'α_1-α_3-chloronitronaphtaline au moyen d'α-chloronaphtaline, par Société Griesheim-Elektron, p. 238. — Dérivés de la guanidine, par Farbenfabriken, p. 271. — Mélange de différents dérivés de la guanidine, par Farbenfabriken, p. 271.

Classe XII. — *Nouveaux procédés de teinture, impression*, etc.

Procédé de teinture, par Farbenfabriken Bayer, p. 9. — Procédé de teinture ou d'impression au moyen des matières colorantes quinonimides, par Farbwerke de Hœchst, p. 9. — Procédé pour rehausser l'éclat des tissus de coton mercerisés et teints, par Gœdtler, p. 41. — Perfectionnement apporté au traitement des matières fibreuses teintes, par Aykroyd et Krais, p. 42. — Procédé de production de colorants et de leurs produits de réduction en substance et sur la fibre par l'action d'un courant électrique, par Salcher, p. 41. — Production de rouge d'andrinople pour coton ou autres fibres végétales, par Badische Anilin und Sodafabrik, p. 42 — Procédé pour exalter le brillant des fibres mercerisées, par Gassner, p. 104. — Procédé pour merceriser les fibres végétales sous tension à des températures inférieures à 0°, par Bemberg, p. 103. — Procédé pour merceriser sous tension avec le concours d'huile pour rouge turc et de glycérine étendue, par Wilde, p. 103. — Procédé pour vaporiser après mercerisage, pour augmenter l'éclat de la fibre, par Vanoutryve, p. 103. — Procédé de teinture, par Dommer, p 104 — Procédé de teinture, par Comber Knutsford et Chorley, p. 104. — Procédé pour enlever la teinture des fibres teintes avec toutes matières colorantes naturelles ou artificielles, par Cassella, p. 104. — Procédé de teinture et de fixation des couleurs sur coton, par Shillito, p. 104. — Procédé pour teindre avec les acides amido-anthraquinonesulfoniques, par Farbenfabriken, p. 136. — Procédé de teinture des fibres textiles directement sans mordants par un réducteur spécial avec les matières soufrées colorantes, par Descat, p. 144. — Procédé pour la teinture avec les acides amidooxyanthraquinone sulfoniques, par Farbenfabriken, p 143. — Procédé de teinture pour les colorants soufrés, par Manufacture Lyonnaises de matières colorantes, p. 143. — Procédé de teinture du fil de coton et de laine, en forme de chaîne, de ruban de corde et d'écheveaux, par Société Badische anilin und Sodafabrik, p 143. — Production de dessins blancs sur tissus de soie bleue et indigo, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 143. — Procédé d'enlevage au moyen d'hydrosulfite, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 143. — Nouveau procédé de teinture à l'aide de colorants sulfurés, par Farbenfabriken, p. 171. — Procédé pour teindre la laine au moyen de colorants soufrés réductibles, par Manufacture Lyonnaise de matières colorantes, p. 171. — Impression à l'indigo, par Kalle et Cie, p. 171. — Procédé pour l'obtention de nuances allant du gris au noir sur le coton ou la soie, par Badische anilin et Sodafabrik, p. 179. — Procédé de teinture au moyen des couleurs sulfurées, par Cassella, p. 203. — Fonds de naphtol obtenus au moyen de savon de résine, par Geigy, p 204. — Procédé pour mordancer la laine, par Amend, p. 209. — Procédé pour merceriser la demi-soie au moyen de lessives alcalines et de glycérine, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 209. — Méthode pour teindre le coton avec les colorants au soufre, par Cassella, p. 232. — Procédé pour obtenir des nuances noires sur laine au moyen des colorants disazoïques dérivés de l'acide o-amidophénol-p-sulfonique, par Badische anilin und Sodafabrik, p. 232. — Procédé pour décorer les tissus, par Préaubert, p. 232. — Rongeage d'indigo sur soie, par Badische anilin und Sodafabrik p. 232. — Nouveau procédé de teinture, par Farbwerke Meister, p. 268.

Matières plastiques. — Produit industriel susceptible d'être moulé et son procédé de fabrication, appelé « Mateïne », par Société générale des gravures industrielles, p. 50 — Produit destiné à la confection des moules pour bomber le verre ou pour mouler des objets céramiques ou métaux quelconques, par Beer et Crochet, p. 53. — Procédé de fabrication d'une masse plastique, par Kleinsteuber, p. 127. — Fabrication de matériaux de plâtrage au moyen de pierres exemptes de bitume et de farine d'asphalte, par Löhr, p. 159. — Procédé pour obtenir des masses solides au moyen de substances contenant de l'eau combinée chimiquement, par Karavodine, p. 160. — Masse pour emplir les freins vides, par Schubert, p. 160. — Procédé pour obtenir une argile à modeler qui reste longtemps plastique, par Knabe, p. 282. — Procédé pour préparer des dérivés argentiques solubles des matières protéiques, par Farbenfabriken Bayer, p. 219.

Mélasse. — Procédé pour épurer la mélasse destinée à l'élevage de la levure ou à la fabrication de l'alcool, par Marbach et Kafka, p 122. — Perfectionnement au procédé d'épuration des mélasses employées pour la fabrication des levures pressées, par Kafka, p. 122. — Traitement des résidus bruns de mélasse ou autres résidus organiques contenant de l'azote, par Besemfelder, p 219. — Utilisation des lessives résiduaires brunes provenant de la désaccharification des mélasses, par Besemfelder, p. 284.

Menthol. — Préparation de l'éther méthylmenthylique chloré, par Wedeking, p. 230.

Mercure. — Préparations mecurielles contenant le métal à l'état d'extrême division, par Blomquist, p. 34. — Fabrication de combinaisons de bases organiques ou de leurs sels avec des composés de mercure, par Société chemische fabrik auf actien vormals E. Schering, p. 58 — Préparation

d'oxychlorure de mercure, par Torchia, p. 154. — Fabrication de dérivés mercuriques solubles et n'attaquant pas les métaux, par Emmel, p. 299.

Métal antifriction. — Nouveau métal antifriction, par The Ajax Métal C°, p. 110.

Métaux précieux. — Procédé d'extraction de l'or de ses minerais ou des produits métallurgiques en contenant, par Société générale pour l'extraction de l'or, p. 48. — Procédé pour séparer l'or des minerais qui contiennent en même temps de l'arsenic, de l'antimoine et du tellure, par Diether et Merz, p. 108. — Procédé pour séparer l'or des minerais contenant en même temps de l'arsenic, de l'antimoine et du tellure, consistant à les attaquer par du sulfure alcalin et du soufre, par Diether et Merz, p. 109. — Procédé et appareil pour l'extraction des métaux précieux de leurs minerais, par Aspinall et Ekstromer, p. 109. — Extraction de l'or et d'autres métaux des minerais, par Sturge, p. 109. — Extraction des métaux précieux, par Golden-Link Consolidated Gold-Mines-London et Phillips, p. 109. — Traitement des minerais d'or et d'argent en vue de l'extraction de ces métaux, par Kessler Wahl et Priester, p. 112. — Traitement des minerais d'or et d'argent, par Petersson, p. 150. — Extraction de l'or des minerais, par Golden-Link Consolidated Gold Mines et Phillips, p. 150. — Procédé d'extraction de l'or d'un sable aurifère au moyen d'un liquide de densité intermédiaire, par Halvorsen, p. 273. — Procédé pour précipiter l'or des solutions de chlorure ou de bromure d'or, par Martino et Stubs, p. 273. — Or potable et procédé de préparation, par Richardson, p. 275. — Traitement des minerais renfermant de l'argent ou de l'argent et de l'or, par Kendall et Dickerson, p. 275. — Traitement des amalgames renfermant des métaux précieux et du cuivre, par Burfeind et Kayas, p. 275. — Extraction de l'or de l'eau de mer, par Bull Watling, p. 276. — Traitement des minerais alumineux renfermant de l'or, par Carpenter, p. 276.

Méthylhepténone. — Procédé pour préparer un aldéhyde isomère du citral — le 2,6-diméthyle 2,5-octdiénal (8) au moyen de méthylhepténone, par Chemische fabrik Griesheim Electron, p. 214. — Procédé pour préparer le 2,6-diméthyl-2,5-octdiénal (8) au moyen de méthylhepténone, par Chemische fabrick Griesheim-Electron, p. 215.

Minerais. — Procédé et appareil pour la réduction de minerais, par « Ferrum » Société anonyme, p. 110. — Procédé pour étonner les minerais, par « K. Miller ore réduction syndicate » Limited, p. 110. — Procédé de désagrégation des minerais, par Karl Miller ore réduction Syndicate, p. 111. — Traitement des minerais, par Ganelin, p. 274. — Procédé perfectionné pour rendre les minerais friables, par Milles. Ore réduction syndicate, p. 301. — Traitement des minerais mixtes, par de Becchi et Société The général métal réduction, p. 301.

Minerais complexes. — Traitement des minerais complexes renfermant du zinc, du cuivre, du plomb, par de Becchi, p. 110. — Perfectionnement au traitement des minerais complexes de zinc et de plomb, par de Becchi, p. 111. — Extraction du zinc, etc., des minerais complexes, par Gitsham, p. 274. — Traitement des minerais complexes, par Worsey et Lancashire, p. 274. — Traitement des minerais complexes, par E. et R. Davis, p. 274. — Traitement des minerais complexes, par Worsey et Lancashire, p. 276. — Procédé pour l'attaque des minerais sulfurés, par la Chemische Fabrik Rhenania, p. 15. — Perfectionnement dans le traitement des minerais complexes et réfractaires, par Société The sulphides réduction (New process) Limited, p. 301.

Minerais sulfurés. — perfectionnements au traitement des minerais de zinc et de plomb sulfurés peu fusibles, par Hutton, p. 15 — Procédé permettant de produire directement du sulfate de sesquioxyde de fer et des sulfates des métaux avec les pyrites et les minerais sulfurés, par Meurer, p. 32, — Traitement des sulfures métalliques et minerais sulfurés, par Bullier et la Société des Carbures métalliques, p. 47. — Perfectionnement dans le traitement des minerais sulfurés, par Swinburne et Ashcroft, p. 48 — Traitement de minerais sulfurés et de produits miniers au four électrique, par Dieffenbach, p. 49. — Perfectionnement au traitement des minerais sulfurés, en particulier des minerais de plomb argentifère zinciques, par Swinburne et Ashcroft, p. 111. — Traitement des minerais sulfurés, par Kirkpatrick-Picard, p. 112. — Traitement des minerais sulfurés, par Swinburne, p. 150. — Traitement des minerais arsénifères sulfurés, par The intractable Ore Treatment C°, p. 151. — Procédé général de traitement des sulfures, par Germot, p. 223. — Procédé d'extraction et de séparation de métaux des minerais sulfurés composés, par L. M. Bullier et la Société des carbures métalliques, à Paris, p. 273. — Traitement des minerais sulfurés complexes, par Picard, p. 303.

Mordant. — Fabrication d'une poudre à mordancer, par Rochen et Beeck, p. 103. — Perfectionnement dans le mordançage des laines, par Société für Anilin fabrikation, p. 144.

Morpholine.— Préparation de la morpholine, par Marckwald et Chain, p. 220. — Procédé pour obtenir la morpholine et ses dérivés, par Marckwald et Chain, p. 293.

Mortier. — Production de mortier au moyen de gravier contenant des conglomérés calcaires, pas Fritz, p. 160. — Procédé pour obtenir du mortier et des pierres artificielles au moyen de chaux et d'un silicate soluble, par Lorenz, p. 214.

N

Nickel. — Procédé de séparation du nikel des métaux dont les hydroxydes sont solubles dans l'ammoniaque et obtention d'un nouveau sel de nickel, par Frash, p. 150. — Procédé d'extraction du nickel des hydrosilicates de Nouvelle-Calédonie ou autres localités à l'état des sels électrolysables, par Etard, p. 301. — Fabrication du nickel par électrolyse, par Kugel, p. 301.

Nitrate d'ammoniaque. — Perfectionnement à la préparation du nitrate d'ammonium, par Kynaston, p. 116.

Nitrites. — Fabrication des nitrites, par Frères Flick, p. 154.

Nitrocellulose. — Nouveau procédé de suppression de l'inflammabilité et de l'explosion de la nitrocellulose ou pyroxyline, par Plaissety, p. 142. — Procédé pour ramener la nitrocellulose à l'état amorphe, par Luck, Brentcote, Kent et Gross, p. 148. — Procédé pour augmenter la stabilité de la nitrocellulose, par Luck, p. 218. — Procédé pour augmenter la stabilité de la nitrocellulose, par Luck, Dartford et Cross, p. 287. — Production d'une nitrocellulose spécialement propre à la fabrication des explosifs, par Vereinigte Köln Rottweiler pulver fabriken, p. 304.

Nitronaphtalines. — Procédé pour obtenir de la trinitronaphtaline α_1 β_2 α_4 à côté de dinitronaphtaline α_1 α_3, par Kalle, p. 156. — Dérivés de la nitronaphtaline et procédé de préparation, par Chemische Griesheim, p. 292.

Nitrophénols. — Préparation de nitrophénols au moyen d'hydrocarbures nitrés, par D[r] A. Wohl, p. 100. — Préparation de nitrophénols à l'aide d'hydrocarbures nitrés, par Wohl, p. 168.

Noir de fumée. — Procédé de fabrication de noir de fumée consistant à brûler des gaz de peu de valeur saturés de vapeurs de benzine, par Thalwitzer, p. 116.

Nucléine. — Fabrication de nucléines ferrugineuses, par Jolles, p. 40. — Nucléine ferrugineuse, par Fabriques chimiques, p. 155. — Préparation de sels mercuriques, argentiques et ferriques solubles de l'acide nucléique de levure, par Schwickerath, p. 169.

O

Oléine. — Purification de l'oléine, par Kaalund, p. 164.

Orexine. — Préparation de phényldihydroquinoline (orexine), par Kalle et Cie, p. 37.

Oxalates. — Procédé de préparation des oxalates, par Goldschmidt, p. 119.

Oxyde d'antimoine. — Fabrication de l'oxyde d'antimoine, par Société Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud et Marnas, p. 54. — Production de peroxyde d'antimoine, par Société Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud et Marnas, p. 58.

Oxyde de carbone. — Procédé pour transformer l'acide carbonique en oxyde de carbone, par Lance et Guinard, p. 146. — Transformation de l'acide carbonique en oxyde de carbone par voie électrique, par Engels, p 277.

Oxyde d'étain. — Procédé de fabrication de l'oxyde d'étain, par Elektricitäts gesellschaft Gelnhausen, p. 118.

Oxyde de plomb. — Procédé d'obtention d'oxyde de plomb, par Fell, p. 281.

Oxyde de zinc. — Extraction de l'oxyde et du carbonate de zinc des solutions de zinc renfermant du carbonate d'ammoniaque et de l'ammoniaque, par Rigg, p. 154. — Production simultanée d'oxyde de zinc et de nitrites, par Kendall et Cimiotti, p. 154.

Oxyde chromique. — Procédé pour obtenir des dérivés organiques complexes de l'oxyde chromique, par Eberlé, p. 211.

Oxydes métalliques. — Procédé de fabrication d'oxydes métalliques, en particulier d'oxyde de fer, par Schrœder et Stadelmann, p. 115.

Oxygène. — Procédés d'extraction de l'oxygène de l'air par voie de liquéfaction, par Claude, p. 58. — Traitement de l'air dans le but d'obtenir des fluides riches en oxygène, par Lesueur, p. 62. — Procédé pour rendre actif l'oxygène obtenu par électrolyse, par Böhringer et fils, p. 152. — Appareil pour la séparation des gaz susceptibles d'être liquéfiés tels que l'oxygène et l'azote, par Pictet, p. 282.

Ozone. — Appareil perfectionné pour produire l'ozone, par Elworthn, p. 61. — Procédé pour produire de l'ozone, par Raamlooze Bennootschap industrielle Maatschappy « Ozon », p. 212.

P

Papier. — Procédé d'encollage du papier au moyen de savon de résine, par Péniakoff, p. 120. — Procédé pour colorer le papier, par Dresdener chromo-und-steindruck-papier fabrik, p. 161. — Préparation de résinates alumino-alcalins pour charger le papier, par Peniakoff, p. 161. — Procédé pour traiter le papier, le carton, la soie, la toile, etc, en vue d'en rendre la surface plus apte à être imprimée, par A. J. et F. C. Adams et W. B. Beckley, p. 161. — Procédé pour charger le papier, par Caparra, p 213. — Procédé pour préparer des feuilles de papier à copier qui ne demandent pas à être humectées avant d'être employées, par Paltridge, p. 214. — Fabrication de la pâte à papier, par Berget, p. 222. — Procédé pour fabriquer du papier avec de la paille, par Böhm, p. 222. — Procédé pour produire les fibres de tourbe purifiées et blanchies pouvant servir à la fabrication du papier, par Krause, p 222. — Fabrication de papier et de carton imperméable, par Société Laroche-Joubert, p. 222 — Production de papier imperméable pour dessous de tapisserie, par Antony, p. 283. — Procédé pour rendre transparent le papier fort pour feuilles de gélatine pouvant être enlevée, par Spörl, p. 300.

Papiers photographiques. — Procédé de préparation de papiers photographiques, par Société anonyme de plaques et papiers photographiques, par A. Lumière et ses fils, p. 51. — Préparation de plaques, films, papiers, etc., photographiques supportant sans inconvénients une surexposition, par P. Mercier, p. 101. — Fabrication de papier à la gélatine chromée, par Hofmann, p. 102. — Papier négatif avec couche pouvant être enlevée à sec, par Moh, p. 170. — Plaques, pellicules, papiers, etc., photographiques, par Thornton et Rothwell, p. 300. — Production de papiers photographiques munis au dos d'une couche imperméable, par Thornton et Rothwell, p. 300.

Paraxanthine. — Préparation de la paraxanthine, par Böhringer et fils, p. 154.

Parfums. — Préparation de parfums artificiels, par Actien gesellschaft für Anilin fabrikation, p. 148. — Préparation d'un parfum : éther méthylique de l'acide anthranilique, par E. et H. Erdmann, p. 215. — Procédé pour améliorer l'odeur des huiles essentielles, par Lavollay et Bourgoin, p. 215.

Peaux. — Composition pour la mégisserie des peaux, par Adler, p. 46.

Pellicules photographiques. — Fabrication de pellicules photographiques pouvant être enlevées, par Thornton et Rothwell, p. 300.

Peptone. — Procédé pour l'obtention de peptone, par Chemische von Heyden, p. 290.

Perchlorate d'ammonium. — Préparation de perchlorate d'ammonium, par Niolati, p. 18. — Procédé de préparation de perchlorure de fer, par Ranald, p. 116.

Permanganate. — Préparation industrielle des permanganates alcalins et alcalino-terreux par voie électrolytique, par Griner, p. 61. — Procédé pour obtenir du permanganate de potasse au moyen d'ozone, par Farbenfabriken, p. 157.

Peroxyde d'hydrogène. — Procédé pour fabriquer le peroxyde d'hydrogène, par Drescher, p. 31. — Préparation du peroxyde d'hydrogène et d'autres peroxydes, par Drescher, p. 157.

Peroxyde de sodium. — Obtention directe des hydrates de peroxyde de sodium au moyen de peroxyde de sodium solide, par Jaubert, p. 213.

Persulfates. — Fabrication du persulfate de sodium, par A. et L. Lumière, p. 32. — Procédé d'obtention de persulfate de sodium, par A. et L. Lumière, p. 119. — Préparation de persulfates organiques, par A. et L. Lumière, p. 280.

Pétrole. — Epuration des huiles de pétrole, par Berg, p. 28. — Régénération des lessives provenant du traitement des pétroles lampants ou des huiles de graissage par les alcalis, par Otto, p. 28. — Hydrocarbure liquide, par Taylor et Ray, p. 128. — Produit solidifiés à base d'essence d'huiles minérales et procédé pour leur fabrication, par Hatmaker, p. 176. — Pétrole ozonisé, par Otto, p. 280.

Phényl-glycocolle. — Préparation d'acide phénylglycocolle-orthocarboxylique, par Farbwerke Mühlheim, p. 158.

Phonographes. — Préparation d'une masse pour phonographes, par The american Graphophone Company-Washington, p. 106.

Phosphates. — Solubilisation des phosphates, par Schrœder, Fernandez-Krug et Hampe, p. 106. — Procédé pour fabriquer du phosphate de chaux bibasique au moyen de phosphates de chaux naturels riches en carbonate de chaux, par Ghislain, p. 212.

Phosphore. — Perfectionnement à la fabrication du phosphore par réduction des phosphates, en chauffant à l'aide de résistances électriques, par Electric réduction, C°, p. 114.

Photographie. — Procédé de fabrication de pellicules

photographiques par Myer, p. 50. — Obtention de pellicules ou de clichés photographiques colorés, par Trillat, p. 50. — Fabrication perfectionnée de pellicules photographiques incombustibles de longueur indéfinie, par Macaire, p. 50. — Procédé pour obtenir des photographies en couleur, par Kung, p. 51. — Procédé pour photographier au moyen du diazodérivé de l'acide o-amidosalicylique, par Schœn, p. 101. — Procédé de photographie au moyen des chromates, par Actien gesellschaft für Anilin fabrikation, p. 102. — Perfectionnement à la photographie directe en couleurs, par Kalb et Neugschwender, p. 102. — Procédé pour obtenir des photographies en couleur par le développement superposé de trois images monochromes, par Selle, p. 169. — Préparation d'un affaiblisseur photographique pouvant être conservé à l'état de poudre, par Actiengesellschaft für Anilin fabrikation, p. 170. — Procédé photographique d'impression polychrôme, par Albert, p 170 — Procédé pour obtenir des images photographiques à la gélatine au moyen d'images au manganèse, par Manly, p 170. — Procédé photomécanique pour l'obtention de reliefs, par Pietzner, p 170. — Préparation de mélanges gélatinochromés particulièrement sensibles, par Pietzner, p. 170. — Procédé pour l'obtention d'émulsions photographiques donnant des couches mates, par Société anonyme des plaques et papiers photographiques Lumière et fils, p. 306. – Procédé pour mettre à l'état pâteux les révélateurs photographiques, par Guilleminot et Bœspflig et Cie, p. 306. — Préparation de papiers photographiques ou pellicules sensibles à la lumière, par Schœn, p. 306. — Perfectionnements aux pellicules photo-transparents et au moyen de les fabriquer, par Thornton et Rotwell p. 306.

Photogravure. — Procédé de photogravure sur verre, par Vogl, p. 103.

Picrates. — Préparation de picrates, par Charles Girard, p. 49.

Pierres. — Préparation de pierres artificielles, par Westling, p. 20. — Préparation de pierres artificielles, par Gesellschaft für Fabrication von Kunststeinen, p. 20. — Fabrication de pierres artificielles, par Owen, p. 52. — Fabrication de pierres artificielles à faces lisses ayant l'aspect poli, par Kreichgauer, p. 52. — Pierre artificielle, par Cléry, p. 53. — Production de la pierre artificielle, par Denayer, p. 159. — Production de la pierre artificielle ou d'une masse pierreuse, au moyen de chaux vive et de sable, par Peterford, p. 159. — Procédé pour obtenir des pierres à base de chaux et de sable, par Ungarische Kalksandsteinindustrie p. 160. — Procédé pour fabriquer des pierres à base de chaux et de sable, par P. Lopatine, J. Lopatine et Galecki, p. 214. — Procédé de fabrication de stuck, par Bonner fahnenfabrick, Dr Rudolf Meyer, p. 282 — Fabrication de pierres artificielles, par Thom et Oaks, p. 282.

Pipérazine. — Préparation des sels quiniques de la pipérazine et de ses dérivés pour l'usage médical, par Benno, Jaffé et Darmstaedter p. 97.

Plaques de blindage. — Perfectionnements à la fabrication des plaques de blindage, par Benthall, p 46. — Perfectionnements aux plaques de blindage, par Donaldson, p. 224.

Platine. — Fabrication des plaques de platine d'or, et d'argent, par Bourdillon, p 49.

Plâtre — Produit industriel nouveau permettant d'imperméabiliser toutes matières, plâtre, bois, papier, etc., par Cadoret, p. 42. — Procédé pour colorer le plâtre, par Vanino, p 119.

Plomb — Procédé de fabrication de plaques poreuses en plomb, par Bauer, p. 114. — Traitement des minerais en vue de l'extraction du plomb pur, etc., par Germot, p. 150. — Procédé pour obtenir du plomb pur et de l'argent pur avec des galènes argentifères par insufflation d'air dans la galène fondue et séparation du minerai en une portion argentifère et une portion exempte d'argent, par Germot, p. 210. — Séparation du plomb et du zinc en solution, par E. et R. Davis p. 280.

Potasse caustique. — Procédé pour obtenir de la potasse caustique purifiée au moyen d'une solution de potasse renfermant du chlorure de potassium, par Salzbergmerk Neu-Strassfurt, p 156.

Potassium — Procédé pour obtenir des alliages de potassium et de sodium dans le vide, par Jaubert p. 274.

Poudres. — Procédé et appareil pour la préparation de poudres sans fumée pour armes de guerre ou de chasse, par Liedreck, p. 29. — Fabrication d'une poudre à tirer à base de nitrocellulose, par Okell, p. 147. — Préparation de poudre pour armes à feu, par Okell, p. 148. Procédé pour ralentir la vitesse d'inflammabilité de la poudre granulée, gélatinisée et contenant de la nitrocellulose, par Jones, p. 218. — Poudre sans fumée, par Aschan, p. 287

Préparations thérapeutiques. — Masse pour emplâtres médicamenteux, par Chemische Fabrik Helfenberg, p. 35. — Préparation de la combinaison ferrugineuse de la substance des glandes qui augmente la pression sanguine, par F. Hofmeister et O. von Fürth, p. 97. — Obtention d'un produit contenant du fer et de la protéine du sang, par Hofmann, p. 298. — Préparation d'un produit pour le traitement du cuir chevelu, par Watzek, p. 299. — Préparation d'un produit contenant du fer au moyen de rates de bœuf, par Claas, p. 300.

Présure. — Nouvelle préparation de l'extrait de présure et procédé pour l'obtenir, par Statmaker, p. 57.

Produits alimentaires. — Préparation d'un aliment riche en albumine au moyen de la graine ou du tourteau de colza, par Fromm et Bredt, p. 23. — Préparation fortifiante à base d'œufs, par J. Mercredy, p. 97. — Composition nutritive sèche pulvérulente à base de jus de viande, d'albumine et de sucre, par Kothe, p. 123. — Procédé pour préparer un aliment amylacé et azoté avec le marron d'Inde, par Flugge, p. 123 — Procédé de fabrication d'aliments de force à l'aide du sang, par Hamilton et Linley, p. 123. — Procédé de préparation d'un aliment analogue à l'extrait de viande à l'aide de levure soumise à l'action de ferments du genre aspergillus, par Eichelbaum, p. 124. — Procédé pour préparer des farines de légumineuses faciles à digérer au moyen de la papaïne, par Haller, p. 163. — Préparation d'un aliment au moyen de sang, par Dietrich, p. 163. — Traitement de la viande de poisson, des organes internes, etc., pour en extraire de l'albumine et de l'extrait de viande, par Deyche, p. 174. — Produit alimentaire, facilement digestible, préparé au moyen des farines légumineuses, par Haller, p. 174. — Préparation d'un aliment d'une stabilité remarquable, d'une grande digestibilité et d'une haute valeur nutritive, par Von Mering, p 174. — Procédé pour obtenir des produits alimentaires riches en albumine au moyen du sang, par Jolles, p. 217. — Procédé pour obtenir un produit alimentaire avec de l'albumine du sang, par Dahmen, p. 217. — Procédé pour préparer de la poudre de sang sèche, par Stauf, p. 217. — Procédé de lavage de la levure à l'acide acétique étendu, en vue de préparer des produits alimentaires, par Pœters, p 285. — Fabrication d'une farine de poisson exempte d'odeur et de saveur, par Schaeffer, p. 285. — Fabrication d'un extrait, dont la saveur ressemble à celle de l'extrait de viande, au moyen de levure de bière, de levure pressée ou de levure de vin sans fermentation spontanée, par Aubry et la Wissenschaftliche station für Braueri, p. 285. — Fabrication d'une farine de blé purifiable, assimilable et se conservant bien, par Avedyk, p 285 — Fabrication d'un produit à base de chocolat et de lait, par Abels, p. 286. — Fabrication d'un produit ou d'une farine alimentaire au moyen de lait maigre, avec emploi éventuel de jaunes d'œuf et d'hydrates de carbone, par de Mehring, p. 285. — Transformation de la gélatine en un produit alimentaire soluble et ne se gélatinisant pas, par Brat,

p. 286. — Traitement de pommes de terre par l'anhydride sulfureuse, par Centennial Freund, p. 286. — Fabrication d'un extrait de viande fournissant un bouillon clair, par Lebbin, p. 286.

Purines. — Préparation de purines alkylées, par Bœhringer, p. 292.

Pyrites cuprifères. — Procédé pour traiter les pyrites cuprifères, par Wallace Chase, p. 210.

Pyrrolines. — Préparation de pyrrolines au moyen de pyrrols, par Knorr et Rabes, p. 167.

Pyrrols. — Préparation de pyrrolines au moyen des pyrrols, par Dr L. Knorr et Dr P. Rabbe, p. 99.

Q

Quinine et dérivés. — Préparation de sels doubles à base de quinine et de caféine facilement solubles, par Schrœder et Krœmer, p. 53. — Fabrication de l'éther quininephosphorique tertiaire (phosphorylquinine), par « Vereinigte chimifabriken Zimmer et Cie, p. 99. — Préparation de composés solubles de quinine et de caféine, par Kreidmann, p. 155. — Préparation de l'éther chlorocarbonique de la quinine et de la cinchonidine, par Vereinigte chiminfabriken Zimmer et Cie, p. 169.

R

Ramie. — Procédé pour dégommer la ramie, par Erste Deutsche ramie gesellschaft, p. 160.

Résines. — Procédé pour élever le point de fusion des résines, par Gentzsch, p. 25.

Résistance. — Procédé de préparation de résistances ou de corps calorifiques pour amorcer des corps incandescents au moyen de conducteurs de deuxième classe, par Allgemeine Electricitäts Gesellschaft, p. 15. — Fabrication de résistances calorifiques pour forces électriques, p. 15.

S

Saccharine et dérivés. — Fabrication de combinaisons organiques de l'anhydride orthosulfobenzsïque, par Lumière, p. 32. — Préparation de la saccharine et de produits intermédiaires applicables à la fabrication de la saccharine, par Société anonyme, Fabrique Bâloise de produits chimiques, p. 63. — Préparation du chlorure o toluènesulfonique pour la fabrication de la saccharine, par Société chimique des usines du Rhône, p. 97. — Préparation d'un dérivé ammoniacal de la saccharine, par Cerf, p. 155. — Préparation d'une nouvelle matière dulcifiante, par Cerf, p. 157. — Préparation de dérivés et de saccharine, par A. et L. Lumière, p. 280. — Fabrication d'amides d'acides sulfonés et de saccharine, par Basler Chemische fabrik, p. 299.

Salicylate de méthyle. — Préparation du salicylate de méthyle à l'état naissant, par Petit, p. 59.

Salols. — Préparation des salols, par Cohn, p. 35.

Santalol. — Procédé de fabrication du « Santalol », par Heine et Cie, p. 57. — Procédé pour préparer le santalol, par Heine et Cie, p. 149. — Extraction des parties constitutives alcooliques de l'essence de bois de Santal des Indes Occidentales, par Heine, p. 295.

Savons. — Préparation de savons albumineux, par W. Schuh, p. 24. — Procédé de cuisson du savon de résine, par Keferstein, p. 24. — Nouveau savon-lessive pratique et économique lessivant à l'eau froide et à l'eau de mer, par Fauqué, p. 44. — Procédé de préparation de savons pour l'encollage du papier, par Rœhr et Haupt, p. 121. — Procédé de préparations de savons au sel ammoniac, par Seeber, p. 125. — Procédé de préparation d'un savon en gelée, par Stockhausen, p. 125. — Procédé pour préparer un savon contenant de la résine libre, par Dreher, p. 214. — Fabrication d'un savon de résine acide contenant des quantités suffisantes de résine libre pour le collage du papier, par Hampel et Zampis, p. 294. — Préparation de savons contenant de l'albumine, par Compagnie Ray, p. 300.

Saumure. — Procédé pour extraire le sel amer de la saumure, par Société von Glenk, Kornemann et Cie, p. 54. — Purification des saumures, par Vis, p. 276.

Sels alcalins. — Procédé pour obtenir des sels de terres alcalines et d'oxydes de métaux lourds stables en solution aqueuse au moyen des produits d'oxydation des acides obtenus d'après le procédé décrit dans le brevet 112630, par Ichthyol-Gesellschaft Cordes, Hermann et Cie, p. 212. — Procédé pour obtenir des sels de terres alcalines et d'oxydes de métaux lourds stables en solution aqueuse au moyen des produits d'oxydation des acides obtenus suivant le procédé décrit dans le brevet 114393, par Ichthyol-Gesellschaft Cordes, Hermann et Cie, p. 212.

Sels phosphorescents. — Préparation de sels doubles phosphorescents, par de Bakowicz, p. 63.

Sels solubles. — Préparation de sels solubles, par Ichthyol gesellschaft, p. 154.

Sérum. — Préparation de sérum à usage médicinal par Société chimique des usines du Rhône, p. 101. — Préparation d'un sérum au gaïacol, par Société chimique des usines du Rhône, p. 101. — Elimination des corps étrangers qui souillent les liquides immunisants, par Rothlauf serum gesellschaft, p. 299.

Silicate de soude. — Colle pour matériaux divers, par Baum et Gumpricht, p. 106.

Silicium. — Préparation de silicium métallique, par Scheid, p. 17. — Préparation de silicium cristallisé, par Scheid, p. 18. — Composé de silicium et d'hydrogène, par Ampère électrochemical C°, p. 154.

Siliciures. — Nouveau composé de silice et d'hydrogène, par The Ampère Electro Chemical C°, p. 117. — Siliciures de métaux alcalino terre, par The Ampère Electro-Chemical C°, p. 117. — Perfectionnements dans les siliciures et les procédés de fabrication, par Société The international Chemical company, p. 142.

Siccatifs. — Procédé d'oxydation rapide des huiles siccatives, par Hertkorn, p. 25. — Procédé de préparation d'une huile siccative à base de pétrole, par « Weigang's Oil Products, C° Limited, p. 127.

Sodium. — Procédé de déchloruration des chlorures alcalins, par Jolicard, p. 302. — Préparation des alliages des métaux alcalins, par Jaubert, p. 303.

Soie artificielle. — Nouveaux procédés pour la fabrication de la soie artificielle, par Plaissetty, p. 42. — Produit nouveau dit : soie artificielle, propre à la fabrication des fils, par Duquesnoy, p. 172.

Solutions salines. — Procédé pour achever l'évaporation de solutions concentrées de composés que l'on veut isoler sous forme solide, par Kunstler, p. 107. — Dispositif pour l'évaporation de solutions salines et l'extraction des composés solides en dissolution, par Mather, p. 108.

Soude. — Fabrication de la soude et du chlore au moyen de l'électrolyse du chlorure de sodium en solution, par Cohn et Geisenberger, p. 56. — Fabrication des cristaux de soude, par Kunstner, p. 57. — Nouvelle méthode de production du carbonate de sodium et de la soude caustique, par Kuen, p. 142.

Soudures. — Procédé de soudure autogène des métaux en général et de l'aluminium en particulier, p. 48. — Procédé pour souder l'aluminium et les alliages d'aluminium, par Krieger, p. 150. — Nouveau procédé de soudure à feu découvert, par Erste Œsterreiche Harlölh Unternehmung, p. 303.

Soufre. — Procédés d'extraction du soufre, par Whiteleck, p. 61.

Stérilisation. — Pasteurisation et stérilisation d'aliments

liquides de toute nature, en particulier du lait, par Von Bubler, p. 23.

Sucres. — Défécation des jus sucrés avec le concours de l'électrolyse, par Baudry et Charitonenko, p. 21. — Cristallisation du sucre en mouvement, par Knoop, p. 21. — Evaporation à cristallisation de la masse cuite, par Maranz et Muller, p. 21. — Dispositif de tamisage pour la précipitation à sec du sucre des jus, par Bœhrig et Kœnig, p. 22. — Dispositif pour séparer des cristaux d'avec leur liquide mère et procédé pour nourrir des cristaux préalablement formés, applicables en particulier à l'industrie sucrière, par Bergreen, p. 22. — Précipitation du sucre à l'état de saccharate de plomb, par Wohl, p. 22. — Epuration du jus de diffusion au moyen de carbonate de calcium employé simultanément avec le lait de chaux, par Dabrowski et Kaczmarkiewicz, p. 22. — Epuration des jus sucrés à l'aide des manganates de terres alcalines et du courant électrique, par Lavollay et Bourgoin, p. 22. — Chaulage et saturation continus des jus sucrés, par Wolff, p. 22. — Epuration des jus sucrés par les permanganates, par Fayolle, p. 23. — Procédé pour la saccharification des bois, des sciures de bois et d'autres matières contenant de la cellulose ainsi que de l'amidon et des matières amylacées, par Classen, p. 41. — Procédé pour purifier les jus sucrés, par Breyer, p. 43. — Procédé pour la conversion du bois en sucre, par Classen, p. 43. — Procédé pour activer la formation des cristaux de sucre dans la masse sucrée, par Steffen, p. 43. — Procédé de séparation ou précipitation du sucre au moyen de chaux vive avec agitation par un courant d'air, par Bœrmann, p. 121. — Procédé d'épuration des jus sucrés au moyen de la poudre de zinc cuivrée, par Verley, p. 121. — Procédé de saturation des jus de betterave au moyen d'acide carbonique et d'acide sulfureux, par Halpaus, p 121. — Purification électrolytique des jus sucrés, par Palm et Michalecki et Cie, p. 122. — Procédé combiné de précipitation et de purification du sucrate de chaux, par Bœrmann, p. 121. — Procédé pour décolorer les solutions sucrées, par Kitsée, p. 161. — Procédé et appareil pour la purification des jus sucrés par filtration ascendante avec traitement séparé pour la chaux et l'acide carbonique, par Schwager, p. 161. — Précipitation et purification du sucrate de chaux, par Baermann, p. 161. — Procédé de purification électrolytique des sucres, par Palm, p. 161. — Procédé pour sécher les boues de carbonatation, par Gropp, p. 161. — Procédé pour régénérer le carbonate de plomb dans le procédé basé sur la précipitation du sucre à l'état de plomb, par Wohl et Kollrepp, p. 162. — Procédé pour obtenir directement du sucre en poudre au moyen de solutions sucrées, par Valler et Giraud, p. 162. — Procédé et appareil pour le réglage de la sursaturation pendant la cuisson des sirops, par Classen, p. 162. — Fabrication du sucre de betterave et de canne, par Delemer, p. 172. — Epuration et décoloration des solutions sucrées et en général de tous les liquides colorés, par Société Ranson's Sugard Process Ld., p. 172. — Perfectionnement dans le blanchiment des jus sucrés, par Kitsée, p. 172. — Procédé pour accélérer la cristallisation des sirops dans la fabrication du sucre, par Société Rath et Bredt, p. 172. — Défécation et traitement des jus sucrés de sorgho en vue de la fabrication de sucre cristallisé, par Thomas, p. 173. — Extraction du sucre des solutions sucrées par formation de saccharate de plomb, par Wohl et Kollrepp, p. 173. — Epuration et décoloration des jus sucrés, par Lavollay et Bourgoin, p. 173. — Epuration et concentration des jus sucrés, par Besson, p. 173. — Cristallisation des sirops de sucre impurs, par Baermann, p. 173. — Epuration des jus sucrés, par Lefranc, p. 173. — Obtention de fécule sèche respectivement de sirops ou de sucre d'amidon et d'albumine végétale pure, par Wulkan et Straetz, p. 173. — Procédé pour transformer en sucre (dextrose) le bois et autres matières contenant de la cellulose par l'action du chlore, par Classen, p. 216. — Procédé pour transformer en sucre (dextrose) l'amidon, les matières amylacées et les substances analogues, par Classen, p. 216. — Procédé pour transformer en sucre (dextrose) le bois et autres matières contenant de la cellulose, par Classen, p. 216. — Perfectionnement au procédé pour transformer en sucre (dextrose) le bois et les matières contenant de la cellulose, par Classen, p. 216 et 217. — Procédé pour régler la sursaturation lors de la cuisson des sirops, par Claassen, p. 217. — Procédé pour décolorer le jus de sucre au moyen de fluorure d'étain, par Ransons Sugar Process, p. 217. — Procédé destiné à faciliter la cristallisation du sucre, par Delafond, p. 284.

Substances de contact. — Procédé de préparation d'une masse de contact, par Klaudy et Efrèm, p. 114. — Revivification et purification à sec des substances de contact, par Actien gesellschaft für zinkinindustrie, p. 117.

Sulfates. — Procédé de fabrication de sulfates métalliques au moyen de sulfures métalliques, par Meurer, p. 212.

Sulfate de cuivre. — Fabrication de sulfate de cuivre et autres sulfates métalliques, par Pallas, Cotta et Gouin, p. 57.

Sulfate de fer. — Fabrication du sulfate de fer par oxydation de sulfure, par Meurer, p. 115.

Sulfates organiques. — Préparation de certains sulfates organiques et de composés qui en dérivent, par Verley, p. 30.

Sulfochlorures aromatiques. — Préparation des sulfochlorures aromatiques, par Société anonyme Fabrique Bâloise de produits chimiques, p. 63.

Sulfures alcalino-terreux. — Nouveau système de fabrication des sulfures alcalino terreux, par Weyerhoff, p. 30.

Sulfure de zinc. — Fabrication du sulfure de zinc servant à la préparation d'une couleur ou enduit blanc avec obtention simultanée de sulfocyanure, par Beringer, p. 62. — Préparation d'un sulfure de zinc susceptible d'être employé pour la peinture en blanc, par Béringer, p. 120. — Fabrication d'un sulfure de zinc susceptible d'être employé comme couleur blanche avec obtention concomitante de sulfocyanures, par Beringer, p. 278.

T

Tableaux à l'huile. — Procédé pour conserver les tableaux à l'huile, par Boss, p. 165.

Tannage. — Procédé de tannage par l'action simultanée d'aldéhyde formique et d'un acide, par Combret, p. 29. — Procédé pour le tannage et la teinture simultanée des peaux, par Wartenberger, p. 104. — Tannage continu en tambour fermé avec augmentation de la concentration du liquide et diminution de la quantité d'oxygène dans le tambour, par Schmidt, p. 165. — Teinture et tannage des peaux et cuirs, par Wartenberger, p. 166. — Tannage et teinture simultanée des peaux de veaux, de moutons, etc., au moyen d'extraits de bois tinctorial, par Kornacher, p. 166. — Tannage des peaux et des cuirs, par Martens, p 166. — Emploi dans le tannage des peaux des eaux sulfitées résiduaires de la fabrication de la pâte de bois, par F. Jean, p. 221. — Tannage rapide, par Mindus, p. 221. — Procédé de tannage rapide permettant d'obtenir des peaux solides souples et à fleur incassable, par Turin, p. 222. — Procédé de tannage rapide, par Brands, p. 222. — Préparation de liquides de tannerie, par Thompson et Blin, p. 297. — Procédé pour accélérer le tannage au moyen d'extraits végétaux, avec emploi d'un mélange d'une cétone et d'un éther ou d'un éther oxyde, par Durand, p. 297. — Procédé de tannage rapide, par Feith, p. 298.

Tanninaldéhyde. — Préparation de combinaisons protéiques au tanninaldéhyde, par Farbenfabriken, p. 97.

Tannins. — Procédé de production de nouveaux dérivés du tannin contenant du brome, par Société für Anilin fabrikation, p. 141.

Tellure. — Procédé de traitement des minerais de tellure, par Head et Wild, p. 111.

Terre arable. — Procédé d'inoculation de la terre arable pour les bactéries du sol, par Farbenfabriken, p. 298.

Thymol. — Chlorométhylsalicylate de thymol, par Farbenfabriken, p. 149.

Tissus. — Fabrication de tissus, papiers et autres analogues hydrargyrés, par P. Biersdorf et Cie, p. 99. — Procédé pour imprégner les fibres avec des substances insolubles dans l'eau et facilement fusibles, comme les paraffines et autres analogues, par Rudolf, p. 103. — Procédé pour ennoblir les tissus de coton, laine, soie, tussor et autres fibres analogues, par Scheulen, p. 103. — Procédé pour rendre incombustibles les corps organiques comme des tissus, bois, papiers, au moyen de molybdate de sodium, par Chemische Fabrik, Altherzberg « Alwin Nieske », p. 107. — Procédé de préparation d'un vernis pour imperméabiliser les étoffes, papiers et tous autres objets souples, par Cassanella, p. 126. — Procédé pour transformer les tissus de fibres végétales, en particulier les tissus de coton en une masse analogue au parchemin, par Erste Œsterreichische Sodafabrik, p. 127. — Procédé pour rendre ignifuges et imperméables les tissus en tous genres, par Baswirtz, p. 144. — Nouvelle méthode pour donner du poids aux produits textiles, par Brothers, p. 143. — Nouveau procédé pour rendre les objets imperméables, par Hepburn, p. 143. — Imperméabilisation des tissus, par Serkowski, p. 171. — Nouvelle composition pour rendre imperméables les étoffes et autres applications analogues, par Heuther, p. 171 — Traitement électro-galvanique des tissus dans le but de les rendre imperméables, par Société de Mestral, p. 171. — Procédé pour l'imperméabilisation des tissus au moyen de tungstates de métaux lourds insolubles et d'acides gras, par Grant Hepburn, p. 209. — Procédé pour couvrir ou imbiber de gélatine insoluble les tissus, fibres, etc., par Chemische fabrik auf actien Schering, p. 209. — Procédé pour rendre compacts les tissus servant à la fabrication de manchons pour roues, etc., par Boyeux, Humbert et Sanlaville, p. 209. — Procédé pour rendre la laine plus douce au toucher, par Florin et Lagache, p. 283.

Titane. — Préparation de sels de titane, par Spence, p. 19. — Nouveau composé de titane, par Spence, p. 154. — Production d'un alliage de fer et de titane, par Rossi, Naughton et Edmonds, p. 302.

Tourbe. — Procédé de blanchiment et d'épuration de la tourbe pour la fabrication du papier, par Beddiès, p. 21. — Fabrication d'un fourrage au moyen de tourbe, par Borntrœger.

Toxines. — Préparation de toxine tuberculeuse par extraction fractionnée des bacilles, par Merck, p. 34. — Préparation d'une substance fortement toxique et immunisante, au moyen du bacille tuberculeux ou des cultures de ce bacille, par Behring et Ruppel, p. 34.

Traitement des minerais. — Traitement des minerais, par Lee, p. 150.

Tropine. — Préparation de la ψ-tropine par réduction électrolytique de la tropinone, par E. Merck, p. 99. — Préparation de la tropine au moyen de tropinone ou de pseudotropine, par Merck, p. 169. — Préparation de la tropinone au moyen de tropine ou de pseudotropine, par Merck, p. 169, 2 brevets. — Préparation électrolytique de la tropinone, par Merck, p. 220.

Tube de Rœntjen. — Perfectionnement au tube de Rœntjen, par Pabst, p. 113.

Tungstates alcalins. — Obtention de tungstates alcalins par Holloway et Lake, p. 154.

U

Urée. — Préparation d'un dérivé de l'urée, par Farbenfabriken, p. 290 et 291. — Préparation d'un dérivé de l-sulfo-urée, par Farbenfabriken, p. 291.

Uréthane. — Méthylpropylcarbinoluréthane, par Farbenfabriken, p. 155. — Fabrication d'éthers, d'alcools secondaires et d'acides carboniques, par Farbenfabriken, Bazer, p. 288. — Fabrication d'éthers, d'alcools secondaires et d'acides carboniques, par Farbwerke Meister, p. 288. — Préparation de diéthylcarbinoluréthane, par Farbenfabriken, p. 291. — Préparation de méthylisopropylcarbinoluréthane, par Farbenfabriken, p. 291.

V

Vanilline. — Dérivés de la vanilline, par Vereinigte Chininfabriken, p. 149.

Vernis. — Brillant pour les cuirs, par Mauborgne, p. 32. — Perfectionnements apportés à la fabrication de certains produits tels que vernis, huiles siccatives, peintures émaillées, lessives insecticides, par Vaughan Sherry, p. 45. — Vernis pour cuir, par Mohr, p. 45. — Procédé de préparation de vernis au copal, par Lyman, p. 126. — Procédé de fabrication d'un enduit ou vernis résistant aux intempéries, par Lœsner, p. 126. — Vernis à base de copal, par Baetz, p. 126. — Procédé de fabrication de solutions de gomme-laque, par Pfeiffer, p. 126. — Procédé de préparation d'un fixatif, par Chialiva et Dupont, p. 127. — Procédé pour préparer un vernis résistant à l'action de l'eau et des acides, par Krohn, p. 165. — Fabrication de vernis, baumes et résines, par Kronstein, p. 175. — Production d'un vernis sur grands objets métallique, par Herz et Müller, p. 294. — Fabrication de vernis, par Zühl et Eisemann, p. 294. — Fabrication de vernis vulcanisés, par Wege, p. 295.

Verres. — Procédé pour donner un trouble blanc aux verres et émaux par l'addition d'acide titanique, par Wuppermann et Cie, p. 158. — Procédé pour recouvrir de couches réfringentes les images transparentes imitant les tableaux sur verre, par Leroy, p. 282. — Procédé pour obtenir des dessins irisés mats ou brillants sur objets de verre, par de Spaun, p. 282. — Procédé pour la fabrication de glaces ou miroirs étamés avec ornementation coloriée, par Wagner et Lorenz, p. 305. — Procédé de production d'un dépôt de cuivre miroitant sur le verre, par Chemische Morchensterne (Dr Weiskopf et Co), p. 306. — Procédé pour la fabrication de verres non transparents coloriés, par Knöspel, p. 306.

Vin. — Production d'un vin de malt, par Munsche, p. 162.

Vinaigre. — Préparation de vinaigre fort à l'aide d'un seul appareil acétogène, par Lenze, p. 23. — Fabrication de vinaigre avec les moûts employés pour la fabrication de la levure, par Jörgensen et Olsen, p. 287.

Viscose. — Modification apportée au procédé pour obtenir le dérivé de la cellulose, connu sous le nom de « viscose », par Thomas, Bonavita et Olivier, p. 161.

Vulcanite. — Obtention d'une masse analogue à la vulcanite, par Volenite Limited, p. 295.

X

Xanthines. — Procédé de préparation de bases moins oxygénées dérivées des xanthines alcoylées par réduction électrolytique, par Bœhringer, p. 34. — Préparation d'ho-

molgues de la xanthine, par Bœhringer et fils. p. 155. — Préparation de xanthines-(9)-alkylées, par Bœhringer, p. 288. — Préparation d'homologues de la xanthine, par Bœhringer, p. 299.

Z

Zinc. — Perfectionnements aux bains de zinc galvaniques, par Bassendahl, p. 47. — Nouveau procédé et appareil de production du zinc par Bobé. et Tricart, p 48. — Procédé électrolytique pour l'extraction du zinc de ses minerais, par Strzoda, p. 110. — Procédé et appareil pour déposer électrolytiquement le zinc des solutions de son sulfate, par Stepanow, p. 112. — Récupération du zinc, par Hœpfner, p. 114. — Obtention de solutions de zinc exemptes de fer et de manganèse, par Gasch. p. 157. — Procédé pour l'extraction électrolytique du zinc des minerais de zinc et des déchets contenant du zinc, par Julius Rothmann, p. 209. — Procédé pour l'obtention électrolytique du zinc, et autres métaux, avec emploi d'anodes métalliques solubles, par Société des piles électriques, p. 211. — Procédé pour extraire les métaux des minerais sulfurés de zinc, oxydés ou grillés, par Clark, p. 273. — Procédé de désagrégation de scories de cuivre contenant du zinc et du baryum. par Brünges, p. 273. — Procédé d'extraction de zinc par distillation des matières contenant du zinc, par Bobé et Tricart, p. 273. — Procédé de traitement de minerais sulfurés composés. notamment de minerais de zinc riches en plomb. par Picard, p. 273. — Traitement des minerais de zinc, par Cowper-Coles Métal Extraction Syndicate, p 275. — Traitement des minerais complexes de zinc, par Cowper-Coles Métal Extraction Zyndicate, p. 275. — Extraction du zinc par électrolyse, par Eschellmann, p. 302.

Table Alphabétique des noms d'Auteurs de Brevets(*)

A

		Pages
Abbeg (Dr R.), et **Hellwig** (K.), à Gœttingen	(115072)	102
»	(116096)	102
Abels (Franz) à Crefeld	(122069)	286
Accumulatoren und Elektricitätswerk Actien Gesellschaft, à Berlin	(111912)	15
Acker (Charles Ernest), à Niagara-Falls, Etats-Unis	(117358)	152
»	(118049)	152
»	(118391)	210
»	(119361)	212
»	(674691)	281
Actiebolaget Promotor, à Göteborg, Suède	(116697)	163
Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, à Berlin	296628	4
»	296888	5
»	(12076)	7
»	(12763)	7
»	(13251)	8
»	(651077)	9
»	295771	32
»	301451	62
»	(112819)	66
»	(113241)	66
»	(113515)	70
»	(113945)	71
»	(113239)	72
»	(13978)	77
»	(15433)	79
»	(17427)	84
»	(19617)	86
»	(19618)	86
»	(17426)	86
»	(1151)	95
»	(658747)	100
»	(659204)	101
»	(116177)	102
»	(114265)	133
»	302905	141
»	300356	144
»	(14236)	148
»	(116645)	165
»	(117673)	170
»	(116759)	180
»	(116791)	182
»	(117147)	185
»	(117065)	185
»	299531	190
»	299532	190
»	299721	191
»	299755	191
»	299756	191
»	299790	191
»	299791	191
»	300958	192
»	301240	193
»	301793	194
»	(1820)	200
Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, à Berlin	(657064)	201
»	(657065)	201
»	(655659)	202
»	(658768)	203
»	(118656)	217
»	(117921)	226
»	(118013)	230
»	(118392)	231
»	(119463)	234
»	(120561)	237
»	(120833)	238
»	304442	242
»	304784	243
»	304785	243
»	305031	243
»	305967	245
»	305968	245
»	306178	245
»	306262	245
»	306876	247
»	307719	249
»	309104	251
»	(2531)	254
»	(7074)	258
»	(7075)	258
»	(7076)	258
»	(7332)	262
»	(7333)	262
»	(7477)	262
»	(10294)	264
»	(10843)	265
»	(10844)	265
»	(676494)	270
»	(676495)	270
»	(120623)	289
»	(120834)	298
Actien gesellschaft für Treber-Troknung, à Cassel, et **Alois Granang**, à Dolna-Tubsa, Bosnie	(122263)	279
Actien gesellschaft für zinkindustrie « anciennement » W. Grillo, à Oberhausen, et **Dr M. Schrœder**, à Dusseldorf	(115333)	117
Adams	293400	47
Adams (A. J. et F. C.), et **W. B. Beckley**, à Londres	(118333)	161
Adler	295213	46
Akester (W. H.)	(6723)	28
Alba Chemical Company	299661	305
Albert (C.), à Munich	(116538)	170
Alder	302650	64
Allgemeine carbid und acétylengesellschaft, à Berlin	(115633)	146
Allgemeine Elektricitäts Gesellschaft, à Berlin	(109069)	15
Allers	306672	247
Althausse (M.), **représentant Fabrik chemische Preparate**, à Hambourg	(679203)	84
»	(679204)	284

(*) Les numéros inclus entre parenthèses désignent les brevets étrangers.

« Aluminium und Magnésium-Fabrik », à Hemelingen . . . . (115015) 113
» . . . (122312) 274
Alvisi (Dr Hugo) 297676 304
Amend (Otto, Paul), à New-York . (115248) 209
Ammundsen, Rasmusen et **Hrüel**. 301412 171
» (121209) 294
Ampère electrochemical C°, à East Orange N.-Y. . . . . (11888) 154
Andernach (A. W.), à Benel S/R . (121436) 283
Andrews 298507 223
Antony (Wilhelm) à Trévés sur Moselle . . . . (121865) 283
Appiani. 300421 306
Apt (J.), à Berlin . . . . (116173) 124
Arnaud (A. L.), **L. Godefroy-Lebeuf, A. B. L. Verneuil**, et **A. M. G. Wehry**, à Paris . . . . (116914) 164
» 296147 175
Arthur 292406 45
Arzberger (Henri), à Munich. . . (119821) 273
Aschan (G. A.), à Hangö. . . . . (11964) 287
Aspinall (F. B.), et **Ekstromer** (E. C.), à Clerkenwell . . . . (112184) 109
Ashworth et **Bürger**, à Bury . . (653277) 11
» . . (653278) 11
Atking (G. J.), à Tottenham . . . (22425) 147
Aubry (Louis), à Munich . . . . (118667) 217
Aubry (Louis) et la **Wissenschaftliche Station für Branerei**, à Munich . . . . (120346) 285
Auer von Welsbach 295175 52
Avedyk (Octave), à Bruxelles. . . (121175) 285
Aykroyd et **Krais** 295190 42
» 295359 42
» . . . . (657849) 105

B

Badische Anilin und Sodafabrik, à Ludwigshafen sur Rhin. . 295814 3
» . . . 295815 3
» . . . 296036 4
» . . . 296786 4
» . . . 296725 5
» . . . 297330 5
» . . . (650752) 9
» . . . (648453) 9
» . . . (648754) 10
» . . . (650326) 10
» . . . (650327) 10
» . . . (650757) 10
» . . . (654064) 11
» . . . (654065) 11
» . . . (654077) 11
» . . . (654505) 11
» . . . (654506) 11
» . . . (650292) 12
» . . . (650293) 12
» . . . (651453) 12
» . . . (112833) 20
» . . . 293192 30
» . . . 292874 42
» . . . 293192 54
» . . . 297464 56
» . . . (112778) 65
» . . . (113011) 67
» . . . (113891) 68
» . . . (113337) 69
Badische Anilin und Sodafabrik, à Ludwigshafen-sur Rhin. . (113795) 70
» . . . (109319) 72
» . . . (113934) 72
» . . . (113292) 72
» . . . (14479) 76
» . . . (14117) 77
» . . . (16937) 81
» . . . (18977) 87
» . . . (20232) 89
» . . . (20848) 90
» . . . (20942) 90
» . . . (20997) 91
» . . . (21030) 91
» . . . (21029) 92
» . . . (21556) 93
» . . . (21571) 93
» . . . (21572) 92
» . . . (21947) 94
» . . . (22177) 94
» . . . (22640) 94
» . . . (22105) 95
» . . . (23122) 95
» . . . (23396) 96
» . . . (112483) 114
» . . . (113933) 114
» . . . (113932) 115
» . . . (662338) 119
» . . . (662339) 119
» . . . (114270) 134
» . . . (114529) 134
» . . . (114839) 135
» . . . (114840) 135
» . . . (114262) 135
» . . . (114906) 136
» . . . (114976) 136
» . . . (116546) 139
» . . . (116172) 139
» . . . 297369 143
» . . . 297370 143
» . . . 299171 143
» . . . (116349) 179
» . . . (116414) 179
» . . . (116676) 179
» . . . (116677) 180
» . . . (117167) 184
» . . . (116899) 186
» . . . 298819 188
» . . . 299061 188
» . . . 301033 193
» . . . 301103 193
» . . . 302877 195
» . . . 302778 195
» . . . 303184 195
» . . . 303074 196
» . . . 303241 196
» . . . (25089) 197
» . . . (1227) 198
» . . . (25511) 199
» . . . (890) 199
» . . . (23123) 200
» . . . (23123A) 200
» . . . (656081) 202
» . . . (656120) 202
» . . . (661821) 203
» . . . (659565) 203
» . . . (659566) 203
» . . . (658055) 204
» . . . (117249) 209
» . . . (119059) 211

Badische Anilin und Sodafabrik, à Ludwigshafen-sur-Rhin	(119676)	211
»	(117187)	225
»	(117471)	226
»	(118075)	230
»	(118076)	230
»	(118078)	230
»	(118266)	231
»	(118287)	232
»	(119362)	234
»	(119958)	236
»	(120048)	236
»	(119959)	236
»	(120265)	236
»	(120266)	236
»	(120318)	237
»	(120345)	238
»	(120602)	238
»	(120622)	238
»	(120322)	239
»	292271	240
»	304491	242
»	304736	243
»	305831	244
»	306138	245
»	306569	246
»	307104	247
»	307424	248
»	307554	248
»	307912	249
»	308000	249
»	308557	250
»	308558	250
»	308661	251
»	309503	252
»	309573	252
»	309761	252
»	(25288)	253
»	(889)	254
»	(13664)	256
»	(2784)	257
»	(5040)	258
»	(5459)	259
»	(6053)	259
»	(9287)	263
»	(9081)	266
»	(10316)	266
»	(12517)	267
»	(12819)	267
»	(667486)	269
»	(667230)	270
»	(667231)	270
»	(667227)	270
»	(667228)	270
»	(667229)	270
»	(122473)	295
»	(121198)	298
Badoil (Q.) et **Graziani** (O.)	(112339)	33
Baeker (William, James), à Scarborough, Angleterre	(116823)	164
Bærmann (A.), à Berlin	(113788)	121
»	(116447)	121
»	298045	173
Baetz (J.), à Harbourg	(112856)	126
Baeyer (Alexandre), à Brünn, et **Hugo Hergfelder**, à Vienne	(117151)	167
Baker (R. C.), à Londres	(652877)	110
Baker (H.) et **Haworth** (E.), à Runcorn, Angleterre	(19834)	157
Bakowicz	302031	63
Balbi (Luigi) et **Piccardo**	302721	64
Baranow (W.)	(3691)	274
Barazer	294266	46
»	294658	48
Barbet (Emile), à Paris	(111171)	123
»	(114481)	124
Bartelt (F. L.), à Brislington	(674593)	283
Barzano	301198	62
Barwinkel (M.), à Hambourg	(117750)	165
Bassendahl	292062	47
Baswirtz, à Berlin	298989	143
Bauer (R.), à Klepzig, près Cœthen	(115605)	114
Baudelet	295384	48
Baudry (Q.), à Kiew, et **Charitonenko**, à Lumy	(111324)	21
Baum (M.) et **C. Gumpricht**, à Breslau	(109666)	106
Bayerische Actiengesellschaft für Chemische und Landwirthschaftlische Fabrikate	292063	43
»	(121888)	298
Bayle	293180	30
Becchi (Guy de), à Paris	(656497)	110
Becchi (G. de), à Paris, et « **Général métal réduction C°** », Londres	(17057)	111
»	297281	301
Beckers (W.)	(113383)	37
Beckmann (H.), à Witten-sur-Ruhr	(110228)	16
Beckmann (H.), à Magdebourg	(117370)	164
Beddiès (Q.), à Berlin	(112168)	21
Beer et **Crochet**	294369	53
Biersdorf (P.) et Cie, à Hambourg	(114494)	99
Béhal (Q.), à Paris	(113165)	37
»	(115334)	98
Behrens (J.), à Brême	299563	59
»	(667358)	157
Behrens (C. A. et Joh), à Brême	(121199)	278
Behring (E.) et **Ruppel** (W. G.)	(108516)	34
Bellmas (B.), à Berlin	(110957)	21
»	(118089)	216
Bemberg (C. J. P.), à Œhde, près Barmen-Rittershausen	(112773)	103
Benett (James F.) et **Walter Appleyard**, à Stheffield, Angleterre	(116593)	160
Benjamin, G. H., à New-York	(14233)	100
»	(662585)	155
»	(677012)	284
Benno, Jaffé et **Darmstaedter**, à Martinikenfelde, près Berlin	(11420)	97
Benthall	293010	46
Berg (F.), à Cleveland	(7627)	28
Berget	303077	222
Bergreen (H.)	(110329)	22
Bergsœ, à Copenhague	299269	302
Beringer (E.), à Charlottenbourg	301395	62
»	(666300)	120
»	(122067)	278
Bernardon	301649	305
Bernstein (Alexandre), à Berlin	(118438)	217
Berta	301208	62
Besemfelder (Eduard R.), à Charlottenburg	(120264)	212
»	(118795)	219
»	(122144)	279
»	(121222)	284
Besson	299454	59
»	298459	173
Bethmann	308544	250
Biedermann (F.), à Vienne	(1029)	24
Bierich (J. G.) à Menkenhof, près Lievenhof, Russie	(6402)	107

Bigot (G.), à Hambourg . . . . . (822) 19
Bilfinger (C. W.), à Savannah . . (674491) 286
Billet 297225 304
Blackmore (H. S.), à Mount-Vernon. N. J. . . . . (675190) 275
Blanc 292799 51
Blasko de Léry (J.), à New-York . . . . (111387) 27
Blomen (J. E.) et Aspiwall, à Pompton Township . . . . (674291) 287
» . . . . (676292) 287
Blomquist (Q. H.) . . . . (111232) 34
Blumski (Maximilien), à Odessa . . (116868) 164
Bobé (J. L.) et Tricart (A.), à Paris (121801) 273
Bock (J.) . . . . (112990) 23
Bœhringer (C. F.) et fils, à Waldhof, près Mannheim . . . . . . (14980) 8
» . . . . . (109051) 15
» . . . . . (108577) 34
» . . . . . (111312) 35
» . . . . . (112174) 36
» 296236 54
» 297856 56
» 298202 56
» 290043 57
» 300303 60
» 302587 63
» 302744 64
» . . . . . (13542) 96
» . . . . . (113722) 98
» . . . . . (114904) 98
» . . . . . (115817) 99
» . . . . . (115463) 118
» . . . . . (116942) 152
» . . . . . (117129) 152
» . . . . . (660744) 154
» . . . . . (667381) 155
» . . . . . (667382) 155
» . . . . . (667388) 155
» . . . . . (667380) 155
» . . . . . (117007) 185
» . . . . . (117021) 185
» . . . . . (117168) 186
» . . . . . (120465) 237
» . . . . . (120375) 238
» 306617 246
» . . . . . (23687) 261
» . . . . . (120437) 288
» . . . . . (676864) 292
» . . . . . (676861) 292
» . . . . . (676862) 292
» . . . . . (676863) 292
» . . . . . (676859) 292
» . . . . . (676860) 293
» . . . . . (121224) 299
Bœssneck (Paul), à Glauchau. . . (118608) 211
Böhm (Dr) 302775 222
Boiffier 293599 43
Boligant, à Fourmies (Nord) . . . 298885 175
Bonner Fahnenfabriken Dr Rudolt Meyer, à Bonn . . . . . (121765) 282
Bonnet 303964 305
Borch (Olaf) et Lauritz Peterssen Hoüd, à Copenhague . . . . . (118326) 147
Borchers 298905 58
Borntraeger (Hugo) et Wilhelm Wagner, à Hanovre. . . . . . (122193) 298
Boss (Eugène), à Kœnigsberg . . . (117462) 165
Bourdillon, à Marseille 299193 45
Bourdillon, à Marseille . . . . . (122545) 277
Bouthillier 298338 57
Boyeux (Antoine), Humbert (Louis) et Sanlaville (Antoine) à Lyon. . (116590) 209
Brandeis (L. D.), à Boston . . . . (667191) 165
Brands 305955 222
Brat, à Rummelsburg, Berlin . . . (121997) 286
Brecher (A.) et Kittel (A.), à Vienne. (9431) 123
Bresler (W. H.), à Delft . . . . . (120317) 212
» . . . . . (121973) 278
Breyer 292074 43
Briegelb (Hans), à Berlin . . . . (121906) 278
« Brilliant » Luftgas - merke Frisch et Cie, à Eger, Bohême . (117424) 147
Brimmer (Carl), à Munich . . . . (664529) 122
» . . . . (120810) 294
Brissonnet (J.) . . . . (5650) 40
Brochet et Ranson 302618 64
Bronnert (E.), à Mulhouse). . . . (109996) 20
» . . . . (118836) 213
» . . . . (118837) 213
Bronnert (Emile), à Niedermorschweiler. Max Fremery et Johann Urban Oberbruch, à Aix . . . (115989) 153
» . . . (119098) 213
» . . . (119230) 213
» . . . (119099) 213
» . . . (672250) 283
Brothers, à Manchester 298985 143
Brünfes (Ferdinand), à Langelsheim. (120472) 214
» . (122691) 273
Buchner (G.), à Munich. . . . . (111323) 21
Buchner (H.), à Munich et Gruber (M.), à Vienne . . . . (113181) 122
Bueb (Julius), à Dessau . . . . . (122280) 279
Buhler (E. von). . . . . (111116) 23
Bull (H. C.) et Watling (B.), à Londres . . . . (679215) 276
Bullier (L. M.), à Paris . . . . . (673974) 277
Bullier et la Société des Carbures métalliques. 294264 47
» . . . . . . (120969) 273
Bültemann (C. J. Auguste), à Brême . . . . (116981) 159
Burfeind (J.), à Salt. Lake City et W. S. Kayas, à Butle. . . . . (671988) 275
Burke (W. J.) et Kanfhold (H. A.), à Scranton. Pa. . . . . (655920) 113
Burmeister 301389 174

C

Cadoret. 293682 42
Calmettes, directeur de l'Institut Pasteur, à Lille 300826 192
» . . . . (120835) 284
Caparra (Louis), à Bruxelles . . . (118960) 213
Carpenter (F. R.), à Denver-Color . (678457) 276
Caselmann (Julius), à Munich. . . (116913) 164
Casper (C.), à Stuttgart et Mailœnder (J. G.), à Cannstatt . . . . (115069) 111
Cassanella (E.), à Voltri (Italie) . . (114488) 126
Cassella (Léopold) et Cie, à Francfort-sur-le-Mein. . . . . (112484) 65
» . . . . (112820) 66
» . . . . (113785) 68
» . . . . (13905) 76
» . . . . (16149) 83

Cassella (Léopold) **et Cie**, à Francfort-sur le-Mein	(113938)	104
»	(114810)	136
»	(116351)	179
»	(116638)	181
»	(116922)	183
»	(25754)	199
»	(23657)	201
»	(660067)	203
»	(660069)	203
»	(660058)	204
»	(117301)	225
»	(117298)	226
»	(117820)	229
»	(118079)	231
»	(117732)	232
»	(118087)	232
»	(120466)	237
»	(3208)	255
»	(4677)	257
»	(122289)	295
»	(121666)	297
Cerf (Léon), à **Lyon**	(668164)	155
»	(20102)	157
Charlier (Q. C. J.), à Glasgow	(552)	18
Chase	295571	45
Chase (R. Hilton), à Londres	(122273)	294
Chase (A. W.), à Avoca, **Jowa** E.-U.	(120277)	210
Chemische Fabrik Altherzberg « Alwin Nieske », à Dresde	(114024)	107
Chemische Fabrik auf Actien vormals E. Schering et Cie, à Berlin	(110798)	23
»	298953	58
»	(663754)	101
»	(670689)	157
»	(116446)	166
»	(116800)	166
»	(117978)	169
»	(657880)	204
»	(117460)	209
»	(74634)	289
»	(120772)	289
»	(122098)	299
Chemische Fabrik Bettenhausen, Marquart et Schultz, à Cassel	300628	60
»	(122048)	284
»	(121422)	284
Chemische Fabrik Griesheim-Electron	(117006)	185
»	299693	190
»	(118351)	214
»	(119043)	215
»	(117731)	227
»	(120585)	238
»	(675434)	292
Chemische Fabrik Gross Weissandt, à Weissandt, Anhalt	(122688)	295
Chemische Fabrik Helfenberg	(111759)	35
Chemische Fabrik Rhenania, à Aix-la-Chapelle	(3575)	15
»	(117539)	157
»	(119060)	220
Chemische Fabrik Rummelsburg, près Berlin	(117665)	159
Chemische Fabrik, anciennement Sandoz, à Bâle	(652456)	12
»	(3041)	77
»	(22886)	94
»	(114638)	136
»	(116765)	182
Chemische Fabrik, anciennement Sandoz, à Bâle	(117587)	227
»	304369	241
Chemische Fabrik von Heyden, à Radebeul, près Dresde	297354	5
»	(653492)	11
»	(113336)	69
»	(16641)	88
»	(655208)	98
»	(114271)	135
»	(116386)	184
»	(117346)	226
»	(119863)	236
»	(120321)	238
»	(122167)	286
»	(673092)	290
Chemische Fabrik Weiler-ter-Meer, à Uerdingen-sur-Rhin	(23593)	81
»	(116871)	151
Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont et Cie, à Winkel-s/R	(119462)	211
Chemische Morchensterne (Dr Weiskopf et Cie)	300073	306
Chialiva (L.) et **Dupont** (J.), à Ecouen (France)	(113915)	127
Chylinit Syndicat, à Delft, Hollande	(120141)	219
Claes (P.), à Paris	(1072)	280
Classen (Alexandre), à Aix-la-Chapelle	(655060)	97
»	(118540)	216
»	(118541)	216
»	(118542)	216
»	(118544)	216
»	(118543)	217
»	(121869)	284
Classen et Cie, à Beuthen	(108585)	33
Classen	295847	41
»	295846	43
Classen (Hermann), à Dormagen	(117531)	162
»	(117532)	217
Claude	299051	58
Clauss (E. F. H.), à Meerane (Silésie)	(112342)	28
»	(113213)	145
Clemm et Verein Chemischer Fabriken, à Mannheim	295238	32
Clemm (Adolf), à Mannheim	(115250)	153
Cléry	293570	53
Clinchant	301455	176
Clowes	305286	222
Cohn (G.), à Gœrlitz	(111656)	35
»	(113721)	130
Cohn et Grisenberger	297998	56
Comber Knutsford (G.) et **Chorley** (John C.), à Warrington	(655854)	104
Combret (R.), à Paris	(112183)	29
Compagnie générale l'Alumine	(3075)	117
Compagnie parisienne de couleurs d'aniline	296744	4
»	296975	4
»	297213	5
»	295592	32
»	296525	54
»	301458	62
»	283414	187
»	299176	189
»	299510	190
»	300011	191
»	300420	192
»	300890	192
»	301530	193

Compagnie parisienne de couleurs d'aniline 302499 194
» 303177 195
» 283414 239
» 303791 241
» 304418 241
» 304694 242
» 304884 243
» 304981 243
» 305258 243
» 305491 244
» 305648 244
» 305926 245
» 307087 247
» 308735 251
» 309322 251
» 309772 252
» 309794 253
Compagnie Ray, à Nürnberg. . . (122354) 300
Corbert 300994 61
Cordner (W. J.), à Londres . . . (20934) 165
» 296521 175
Cowper-Coles Métal Extraction Syndicate, à Londres . . . . . (672637) 275
» . . . . . (674809) 275
Craveri (Dr J.), à Buenos Aires . . (114279) 128
Crell (H.) . . . . (2857) 19
Cross (C. F.) et **Remington** (J. S.). (1035) 23
Cross, à Londres, et **Parker**, à Nuckmore (Irlande) 297284 143
» . . . . (674759) 283
Curtis (C. H.), **Smith** (C. L. W.), **Metcalfe** (D. J.), **Pearce** (Q. C.) et **Hargreaves** (Q. F.), à Londres . . (6523) 29
Curtis (C. H.), à Londres, et **André** (G. G.), à Glenbau (Argylshire) . . (9062) 148
Cyanide C°, à New-Jersey . . . . (657937) 119

D

Dabrowski (M.) et **Kaczmarkiewicz** . . . . (111867) 22
Daechsner (C.), à Deuben, près Dresde . . . . (121690) 293
Dahl et Cie, Barmen . . . . . . (116338) 140
Dahmen (von) 293553 49
Dahmen (Maria), à Cologne . . . . (118289) 217
Dame (W.), à Berlin . . . . . . (110824) 20
Dannert (F.), à Berlin . . . . . (111899) 27
» . . . . . (111900) 28
Darling (J. D.) et **Harrison** (Ch. L.), à Philadelphie . . . . (115746) 113
Darmstadter (Friedrich), à Darmstadt. . . . . (117949) 152
Daub 297040 55
Daubenspeck (Gustave), à Londres. (657235) 146
Davies (L.). . . . . (27316) 29
Davis (G. E. et A. R.), à Manchester (710) 274
Degroide 298599 57
Dehne (A. L. G.), à Halle . . . . (117695) 167
Deiss (J. G.) . . . . (109457) 25
Deissler (Franz), à Berlin. . . . . (119010) 218
Delafond (E.), à la Nouvelle-Orléans (675938) 284
Delemer 297185 172
Delplace 298700 302
Denayer (Alphonse), à Bruxelles. . (117075) 159
Descat (Gabriel), à Amiens (Somme). 299733 144
Dessole (Emile-Louis), à Epinay-sur-Seine . . . . (117233) 152
Deutsche ammoniakwerke, Société anonyme, à Cologne . . . (115462) 117
Deutsche Gold - und - Silber-Scheide - Anstalt, à Francfort-s/Mein . . . . (279) 18
» . . . . (113817) 113
» . . . . (117623) 156
» . . . . (671709) 158
» . . . . (673962) 281
Deutsche magnalium gesellschaft, à Berlin . . . . (113935) 109
» . . . . (121802) 277
« **Deutsche Vidal-Farbstoff Aktiengesellschaft** », à Coblentz. . (114802) 132
» . . . . (115003) 137
» . . (116337) 140
» . . (116354) 140
Dewrawe (J.), à Southwark, et **J. H. Paul**, à Charlton, Kentucky . (2146) 297
Deyche (Dr), à Constantinople. . . 303610 174
Dieffenbach 295913 49
Diether (J.), à Niederlahnstein, et **M. Merz**, à Call . . . . (113145) 108
» . . . . (113711) 109
Dietrich (Max), à Friedrichsberg, près Berlin . . . . (115544) 163
Dœllner (Dr G.), à Rixdorf, près Berlin . . . . (113037) 108
Dommer (Fernand), à Paris. . . . . (656015) 104
Donaldson 301347 224
Donath (Ed.) et **Ornstein** (E.) . . (110097) 33
Doremus (Charles A.), à New-York . (660094) 119
Douglass (Ed. D.), à Ogontz Pa . . (673654) 160
Douglas frères, à Strehla . . . . (119592) 211
Douglas (J.) et Charles **Leland Harrison**, à Philadelphie . . . . (118178) 210
Dreher (G.), à Fribourg en Brisgau . (115337) 137
» . (118233) 214
Drescher 293537 31
Drescher (T.), à Görlitz . . . . . (21333) 157
Dresdener chromo-und-Keinstdruck-Papier-Fabrik, à Dresde . (117541) 161
Drossbach (Paul), à Kleinschirna, près Fribourg . . . . (117755) 147
Dubosc et Kessler 303117 142
Dumont du Boitel (Bruno), à Memel . . . . (122342) 296
Dungern, à Francfort. . . . . . . (116882) 163
Duquesnoy 300191 172
Durand (Camille), à Paris . . . . (121748) 297
Durand, Huguenin et Cie, à Bâle et **Huningue** et Philippe **Barbier**, à Lyon. . . . . (118288) 215
Durand, Huguenin et Cie, à Bâle. (9776) 85
» . (11491) 88
» . 300114 191
» . 275798 194
» . (662224) 207
» . (663220) 207
» . (663221) 207
» . (118393) 231
» . (118394) 231
« **Dusseldorfer margarinewerke** » Société anonyme, à Dusseldorf . (115173) 124

E

Eichelbaum (Dr G.), à Berlin	(116127)	124
Eichen (F.), à Weisbaden	(119263)	219
Eichmuller (G.-M.) et D. **Hœpfner**, à Munich	(110797)	106
Eiweiss und Fleisch-extract Cie, à Altona	(121688)	285
« **Elektricitäts Gesellschaft Gelnhausen** », à Gelnhausen	(116758)	118
Electricitäts Actien Gesellschaft, vormals Schückert et Cie, Nürnberg	(121689)	293
Electric réduction C°, à Londres	(112832)	114
Elworthy	300921	61
Emmel (Max), à Munich	(121656)	299
Encausse	295899	41
Engels (Wilhelm), à Essen	(118208)	214
»	(121221)	277
Enoch (Carl), à Hambourg	(672210)	281
Erdmann (E. et H.), à Halle	(113942)	130
»	(120120)	215
»	(122290)	295
Erdmann (Hugo)	307205	248
»	301450	62
Erdmann (Ernst), à Halle	(121506)	299
»	(122474)	300
Erhart (Carl), à Neuwied-s/Rh.	(116124)	138
Ernest (O.) et **Philips** (A.)	(108973)	26
Erste Deutsche Ramie-Gesellschaft, à Emmendinger, Bade	(115745)	160
Erste Œsterreichische Sodafabrik, à Hruschau	(115856)	127
Escales (Dr R.), à Munich	(115014)	110
»	(116247)	146
Eschellmann (Georg), à Mannheim	(117050)	161
Eschellmann (Dr G.), à Saint-Pétersbourg	298353	302
Etard	296348	301
Evers (Gebr.), à Dusseldorf	(117626)	169
Ewau (Thomas), à Birmingham, et **J. Pleger**, à Francfort	(674295)	281
Exley (J. H.), à Huddersfield (Yorkshire)	(15239)	146
Eycken (R.), **Leroy** (Ch.) et **Moritz** (R.), à Lille	(114391)	113

F

Fabrik chemische preparate von Dr Richard Sthamer, à Hambourg	301975	63
»	(116591)	108
»	(116571)	168
Fabrique bâloise de produits chimiques	301942	63
»	301943	63
»	(668460)	155
Fabrique C. de Haen, à List, près Hanovre	(121886)	278
Fabrique Friedrich Gold Scheider, à Vienne	(121341)	282
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer et Cie, à Elberfeld	(13213)	8
»	(649486)	9
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer et Cie, à Elberfeld	(653670)	10
»	(654294)	12
»	(654295)	12
»	(656430)	13
»	(651731)	13
»	(656668)	13
»	(656669)	13
»	(656670)	13
»	(656619)	14
»	(656620)	14
»	(656611)	14
»	(113941)	38
»	(113762)	38
»	(114025)	38
»	(114396)	39
»	(27088)	40
»	(113195)	69
»	(113332)	69
»	(113333)	70
»	(113334)	70
»	(112976)	72
»	(113240)	73
»	(14964)	78
»	(14468)	78
»	(16574)	82
»	(16807)	84
»	(16718)	84
»	(17206)	85
»	(18872)	87
»	(19531)	88
»	(21138)	92
»	(22804)	94
»	(7524)	97
»	(9123)	97
»	(14695)	100
»	(113762)	129
»	(113723)	129
»	(113724)	129
»	(113941)	129
»	(113944)	130
»	(114199)	132
»	(114194)	133
»	(113512)	133
»	(114200)	132
»	(114261)	133
»	(114263)	133
»	(114264)	133
»	(114974)	135
»	(114636)	136
»	(114841)	136
»	(115048)	137
»	(115002)	137
»	(116200)	138
»	(116201)	138
»	(116353)	138
»	299698	143
»	(662116)	149
»	(659202)	155
»	(117624)	156
»	(117625)	156
»	(118232)	157
»	(671622)	158
»	302338	171
»	(115857)	178
»	(115858)	178
»	(116348)	179
»	(116655)	180
»	(116746)	180
»	(116123)	183

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer et Cie, à Elberfeld . . . . (116867) 183
» . . . . (116872) 183
» . . . . (116951) 183
» . . . . (117059) 184
» . . . . (117005) 184
» . . . . (117066) 185
» . . . . (23968) 196
» . . . . (24296) 197
» . . . . (25059) 198
» . . . . (23637) 199
» . . . . (656435) 202
» . . . . (656646) 202
» . . . . (657539) 204
» . . . . (658504) 205
» . . . . (658506) 205
» . . . . (658507) 205
» . . . . (658513) 206
» . . . . (658514) 206
» . . . . (658897) 206
» . . . . (663498) 208
» . . . . (118536) 219
» . . . . (118537) 219
» . . . . (118353) 219
» . . . . (118566) 220
» . . . . (117972) 228
» . . . . (117892) 229
» . . . . (117893) 229
» . . . . (117923) 229
» . . . . (118124) 230
» . . . . (117894) 232
» . . . . (118655) 232
» . . . . (119228) 233
» . . . . (119229) 233
» . . . . (119662) 234
» . . . . (119756) 236
» 243315 239
» 243316 239
» . . . . (2683) 255
» . . . . (3615) 255
» . . . . (3673) 256
» . . . . (7292) 259
» . . . . (7291) 261
» . . . . (11035) 265
» . . . . (677279) 269
» . . . . (676255) 269
» . . . . (677514) 271
» . . . . (677515) 271
» . . . . (677516) 271
» . . . . (677517) 272
» . . . . (678323) 272
» . . . . (120863) 288
» . . . . (120864) 288
» . . . . (675627) 290
» . . . . (675630) 291
» . . . . (675631) 291
» . . . . (675538) 291
» . . . . (675539) 291
» . . . . (121223) 298
» . . . . (675543) 291
» . . . . (121507) 298
» . . . . (121223) 298
Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüniug, à Hœchst sur-Mein . (649227) 9
» . (649228) 9
» . (649716) 9
» . (649218) 10
» . (649727) 11
» . (649728) 12
» . (651122) 12
» . (656856) 13
Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-sur-Mein . (656857) 13
» . (656859) 13
» . (111911) 35
» . (111724) 36
» . (112177) 36
» . (113931) 68
» . (113516) 71
» . (113676) 74
» . (14151) 74
» . (13979) 77
» . (15983) 81
» . (16068) 82
» . (16153) 83
» . (16295) 84
» . (18105) 85
» . (16967) 86
» . (18954) 87
» . (19534) 89
» . (20413) 89
» . (21496) 89
» . (20485) 90
» (15355) 127
» . (114266) 134
» . (114267) 134
» . (114269) 134
» . (115991) 138
» . (116415) 139
» . (116416) 139
» . (116417) 140
» . (115653) 177
» . (116057) 178
» . (115743) 178
» . (116730) 181
» . (116866) 181
» . (116959) 183
» . (117268) 184
» . (116980) 185
» . (117188) 186
» . (117189) 186
» . (24953) 198
» . (1761) 200
» . (656463) 201
» . (658593) 203
» . (660770) 204
» . (657768) 204
» . (657769) 204
» . (658286) 205
» . (119505) 211
» . (119902) 212
» . (117359) 225
» . (117575) 228
» . (117819) 229
» . (117891) 229
» . (118074) 230
» . (118077) 230
» . (118440) 232
» . (118702) 233
» . (119009) 233
» . (119248) 233
» . (119862) 234
» . (119879) 235
» . (120889) 238
» . (24954) 253
» . (1760) 254
» . (2772) 257
» . (4115) 257
» . (7261) 262
» . (8237) 263
» . (8873) 263
» . (10127) 264

Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-sur-Mein . (11348) 264
» . (12804) 267
» . (14879) 268
» . (663225) 268
» . (677670) 281
» . (677692) 281
» . (122096) 288
» . (674686) 290
» . (674687) 290
» . (675217) 292
» . (122272) 294
Farbwerke Mülheim, vorm. A. Leonhardt et Cie 300287 60
» . . . . . (113418) 70
» . . . . . (114248) 135
» . . . . . (662754) 158
» . . . . . (116565) 181
» . . . . . (120138) 215
» . . . . . (120105) 215
» . . . . . (117924) 228
» . . . . . (117950) 228
Fauqué 295457 44
Faure 293434 45
Fayolle (M.), à Paris . . . . . . (112660) 23
Feith (G.) . . . . (3492) 298
Felicianych (Le Chevalier). . . . 302830 174
Fell (Ambroise G.), à New-York . . (674031) 281
« **Ferrum** », **Société anonyme**, à Berlin . . . . (114999) 110
Fichstadt (C. F.), à Göteborg . . . (12084) 285
Finkler (D.) . . . . (13096) 40
Fischer (Emil), à Berlin . . . . . (111668) 35
Fitzgerald (F. A. J.), à Niagara Falls . . . . (5242) 280
Fleischer (E.), à Dresde . . . . . (115665) 146
Flick frères, à Opladen, près Cologne. 302361 63
» . . . . (117289) 154
» . . . . (2009) 262
Florin (J. A. J.) et **Lagache** (H. L.), à Roubaix . . . . (9044) 104
» . . . . (671760) 283
Fischer (F.), à Worms . . . . . (114280) 105
Flugge (A.), à Hanovre . . . . . (114845) 123
Fol (Frédéric), à Eger, Bohême. . . (119265) 217
Fontaine (de la), à Bruxelles . . . 302854 64
» . . . (117038) 154
Forell (C. von), à Giessen . . . . (16050) 120
Forselles (A. J. L. af), Christiana . (11157) 105
» . (115787) 167
Foy et **Kirschner** 295651 52
Frank (Q.), à Charlottenburg . . . (112416) 18
» . . . 299074 55
» . . . (12211) 116
Frank (Adolf), à Charlottenburg, et **Nicodème** (Caro), à Berlin . . . (116087) 153
» . . . (116088) 153
Frank (G.), à Wiesbaden . . . . . (114275) 108
» . . . . (114495) 108
« **Frankolin** » **Acetylen-gas Reinigungs gesellschaft**, à Hambourg (121212) 296
Frash (Haus, A.), à Hamilton-Canada. (669899) 150
Frederking (Th. et Ad.), à Leipzig . (119656) 212
Fremery et **Urban**, à Oberbruch . (121429) 283
» . (121430) 283
Freysoldt (O.), à Stettin . . . . (118497) 219
Friedmann (C. S.), à Philadelphie . (676493) 293
Fritz (Otto), à Nüremberg . . . . (117937) 160
Fromm (E.) et **Bredt** (T. V.) . . . ( ) 23
Führer 303423 305

G

Gallinek (Q.) . . . . (112713) 66
Ganelin (S.), à Berlin. . . . . . (24469) 274
Gardner-Clark (Albert), à Cincinnati . . . . (122207) 273
Gasch (F. A.), à Hönningen-s/R . . (21871) 157
Gassner (H.), à Bludenz (Vorarlberg). (113929) 104
Gatehouse (J. W.), à Bath (Angleterre) . . . . (17371) 147
Geigy (Rod.) **et Cie** 296135 4
» . . . . (15416) 79
» . . . . (15497) 80
» . . . . (6559) 81
» . . . . (113848) 130
» . . . . (113978) 130
» . . . . (113979) 131
» . . . . (113980) 131
» . . . . (113981) 131
» . . . . (115169) 136
» . . . . (115464) 177
» . . . . (116593) 177
» . . . . (115465) 180
» . . . . (116521) 181
» 298655 188
» . . . . (1293) 200
» . . . . (655013) 202
» . . . . (657767) 204
» . . . . (117729) 229
» . . . . (119280) 234
» . . . . (119831) 236
» 306655 246
» 306989 247
» 309768 252
» . . . . (6036) 260
General Chemical Company, à New-York 299655 59
Gentzsch (Q.), à Vienne . . . . . (76773) 25
» . . . . . (111088) 25
Gerber (O.), à Amrahutte, près Windau (Russie). . . . . (113454) 120
Germot (A.), à Asnières près Paris . (23014) 150
» . 296538 223
» . (120028) 210
Gesellschaft für Fabrikation von Kunststeinen, H. Ameling et C° . . . . (2600) 20
Gengnier et **Valette**, à Paris. . . 302169 194
Gevært Naert 304143 221
Ghislain (R. E.), à Mons. 300643 174
» . . . . . (119327) 212
Gilmer (G. O.), à la Nouvelle-Orléans. (677204) 287
Girard (Ch.) 295670 49
» 295671 49
» 295754 50
» . . . . (119593) 218
» . . . . (122151) 279
» . . . . (663166) 287
» . . . . (669030) 287
Gitsham (J.), à Victoria, Australie . (24135) 274
Gladysz (Th.), à Montredon, près Marseille . . . . (116090) 118
Glenck (Von), **Kornemann et Cie.** 296275 54
» . 296371 54
» . . (115677) 151
Gœdtler 292872 41
Golden Link consolidated Gold-Mines-London et **H. J. Phillips**, à Westminster . . . . (11542) 109
» . . . . (19171) 150

Goldschmidt (J. E.), à Francfort s/M. (114426) 145
Goldschmidt (Dr M.), à Charlottenburg (115988) 118
» (659733) 119
Goodwin (R.), à Dublin (14379) 146
Graham (Charles), à Saint-Pétersbourg (117796) 161
Grant Hepburn, à Schlüsselburg, près Saint-Pétersbourg (119101) 209
Green (Q. G.), **Meyenberg** (Q.) et la **Clayton Aniline Co Ltd** (18698) 88
Griner 300951 61
Grœndal (F.), à Pitt Ræranta (Finlande) (112932) 120
Gropp (Gustav), à Bromberg (116760) 161
Grossmann (J.), à Manchester 302881 64
» (113949) 115
» (121555) 278
» (24011) 279
Guild (Emma), à Berlin (652514) 110
Guilleminot et Bœspflig 296541 306
Gunn 300543 173
Gürber (A.), à Würzburg (1517) 285
Guttmann (O.), à Londres (109247) 17

H

Haagen (Albert) (7560) 266
Haarmann et **Reimer**, à Holzminden (116637) 149
» (120559) 215
» (122466) 295
Haas (M.), à Aue, et **Œttel** (F.), à Radebeul, près Dresde (114739) 113
Haddou (F. D.), à Mellor (Derbyshire) et **Lees** (F. P.), à Cheadle (Cheshire). (10368) 104
Hæn (de) 300901 61
Hall (Charles H.), à Niagara Falls N.-Y. (663167) 118
» 303045 141
» 303046 141
» (677207) 276
» (677208) 276
» (677209) 276
» (678732) 276
Haller (Théodore), à Friedrichsdorf. (117953) 163
» 303334 174
Halpaus (Th.), à Bielau, près Neisse (115175) 121
Halvorsen (Olaf), à Löveid, Norvège. (122355) 273
Hamet 296512 175
Hamilton (J. W. C.), à Liverpool et **Linley** (J. A.), à Sydney (Australie). (11763) 123
» (9586) 123
Hammel (Heinrich), à Klein-Neufield, près Vienne et **Victor Lampis**. (120324) 294
Harding (H. J.), à Paddington, Londres (111938) 115
Hargreaves (J.) (111289) 16
Hargreaves (James), à Farnworth-in-Widnes, Lancaster (113055) 112
Hartenstein (Hermann), à Bellaire, Ohio, et **Georges Weber**, à Chicago (116849) 166
Hasbrouck (J. A. H.), à New-York (657698) 124
Hasenbach (W), à Mannheim, représentant Verein chemischer Fabrik (670559) 154
Hasler Chemische Fabrik, à Bâle (117767) 169
Hatmaker 299749 176
Hawliczek (J. L.), à Liverpool (114196) 38
Head (P. Q. J.), à Londres (7507) 24
Hecker (B), à Charlottenburg (111195) 25
Heil (Albrecht), à Francfort (120307) 296
Société Heine 293124 44
» 285317 57
» (658846) 149
» (116815) 149
» (119890) 215
» (122097) 295
Hellström (P.), à Lulea (11838) 167
Helmecke (H.), à Hambourg (114745) 146
Helmers (O.), à Hambourg (112630) 33
» (114393) 39
» (114394) 39
» (114395) 39
» (14388) 107
Hémingway (H. W.), à Londres (663024) 111
Hendrix (J.), à Londres (121227) 294
Hendrick et Clamer 301713 303
Hepburn 297826 143
Heraeus (C. W.), à Hanau (113287) 112
» (118868) 210
» (119221) 210
Hermann (Paul), à Berlin (117564) 159
Hartkorn (J.) (109538) 25
Herz (Max) et **Müller**, à Cologne-Ehrenfeld (121529) 294
Hesketh (Thomas George Fennor), à Eastern Reston, Angl. (116310) 168
Heuther 301497 171
Hictel (C. E.), à Hambourg (22712) 148
Higgins (C. M.), à New-York (1885) 284
Hirzel (R) (112452) 24
Hirzel (Dr H.), à Leipzig-Plagwitz (112451) 128
» (114490) 128
Hodgkins (N. C.) et **L. H. Sanford**, à Augusta, Me (678179) 282
Hœptner (Carl.), à Francfort s/M (663759) 111
» (664269) 114
Hofmann A., à Cologne (113982) 102
Hofmann (Dr), à Meerane (120773) 298
Hofmeister (F), et **O. Von Fürth**, à Strasbourg (113811) 97
Holliday and Sons Turner et Dean, à Huddersfield (16135) 83
» (22944) 95
Holloway (G. T.) et **H. W. Lake** à Londres (667705) 154
Holtschmidt (W.), à Bonn (114412) 40
» (121530) 286
Hopps (W. E.), à Falsgrave (Scarborough) (8210) 120
Horland (W. D.), à Londres (4593) 287
Hoyermann 294979 32
Hubou 301262 62
Hulin 293712 31
Hülsbruch (Emil), à Charlottenburg. (122154) 296
Hutton (W. R.), à Glasgow (2712) 15

I

Ichtyol Gesellschaft, Cordes, Hermann et Cie 296791 55
» (671135) 154
» (120014) 212
» (120015) 212
» (674412) 293

Illinois Reduction C°, à Chicago (120027) 210
Imschenetzky (Alexandre), à Saint-Pétersbourg (691223) 107
Ives (Ch.) (3439) 295

J

Jansen (C.), à Stockholm (3320) 123
Jaubert, à Paris 294447 31
» (120136) 213
» (122544) 274
» 302651 303
Jean (Ferdinand), à Paris 299179 221
Jensen (C. C.), à Aalborg (3387) 107
Jespersen (Thomas), à Neenah. Wis. (655239) 104
Jobbins (F. H.), à New-York (111914) 106
Johnes (John Frederik), à Wandsworth et **Edward Seymour Clegg**, à Soutre Keusington. Angl. (114842) 165
Jolicard 292330 46
» 298292 302
Jolles (Q.) (2018) 40
» (118839) 217
Jones et Bater 293975 52
Jones (F. W.), à Warwick, Angl. (120201) 218
Jörgensen (A.) et **Olsen** (G), à Fréderiksberg (3852) 287
Jung (Carl) **Brecher** (Adolf) et **Kittel** (Adolf), à Vienne (118952) 210
Jungbluth (J.), à Cologne 292652 52
» (18870) 152
Jungner (E. W.), à Stockholm (11132) 112
Jussen (W.) et **Dr N. Dorsch**, à Darmstadt (114397) 105
Just (J. A.), à Syracuse ; N. Y. (1482) 24
» (122458) 286
Just (Alexandre), à Vienne (120875) 296

K

Kaalund (H. H.), à Aalborg (11958) 164
Kafka (E.), à Olmutz (15451) 122
Kalb (L) et **Neugschwender** (A) à Berching (115073) 112
Kalle et Cie, à Biebrich-sur-Rhin (109053) 34
» (108904) 34
» (112216) 36
» (113163) 37
» (113063) 65
» (112914) 66
» (15074) 79
» (14639) 82
» (115252) 98
» (116418) 140
» (117368) 156
» (117269) 168
» 301134 171
» (115516) 177
» (116639) 181
» (116640) 181
» 300771 192
» (119461) 211
» (117299) 225
» (117801) 228
» (116640) 228
» (118390) 231
» (117300) 234
» (8229) 263
» (664955) 268
Kamage (A. S.), à Cleveland, Ohio (672743) 294
Kandler (298674) 304
Karavodine (Victor), à Paris (117343) 160
Karg (Albin), à Marienthal (122387) 294
Karlsson (H. O. J.), à Stockholm (12025) 274
Keferstein (L.), **Smith** (E. J.) et **Huth** (G.) (111132) 24
Kehrmann (F.), à Genève (14238) 74
» (116631) 181
Kehrmann (Fritz) et **Ullmann** (Fritz), à Genève (23420) 90
» 307108 247
Kellner (C.), à Colling, près Saltzbourg (21035) 147
Kelly (T H.), **Bell** (G. W.) et **Kirk** (R. N.), à Sydney (8679) 148
» (8680) 148
Kempf (Th.), à Charlottenbourg (117251) 227
Kendall (Edw. D.) et **Ferdinand F. Cimiotti**, à New-York (670201) 154
Kendall (E. D.) et **Dickerson** (E. N.), à New-York (671704) 275
Kern (Arnold), à Hambourg (117757) 147
Kessler (L.), à Clermont-Ferrand (122267) 279
Kessler (J. C.), à Milwankee-Wis (677089) 275
Kessler (John. C.) **Christian Wahl** et **W. Priester**, à Milwankee-Wis. (665105) 112
Kitsée (Isidor), à Philadelphie (119685) 161
» 294321 172
Kjeldsen (Waldemar), à Bechum-Ennigerloh (121896) 282
Klandy (J.) et **Efrèm** (O.), à Vienne (113705) 114
Kleinstenber (F. G.), à Pankow, près Berlin (114029) 127
Kloenne (Q.) (110968) 27
Knabe (Wilhelm), à Warstein (121766) 282
Knapp (Wenzl) et **Steilberg** (Richard), à Hambourg (116555) 147
Knoll et Cie, à Ludwigshafen, a/Rh. (114273) 99
» (116806) 100
» (117267) 156
» (118452) 169
» (117730) 227
» (122145) 278
» (672156) 290
Knoop (C. H.), à Dresde (109355) 21
Dr Knorr (L.), et **Rabbe, Dr P.**, à Iéna (116335) 97
Knöspel 300380 306
Knudsen (C. H.), à Copenhague (3016) 16
Kœchlin (Emile), à Mulhouse 308564 250
» 308827 251
Kohl (F. G.), à Marbug (114278) 102
Kornacher (Fritz), à Francfort (117728) 166
Kothe (G.), à Dresde-Striesen (114907) 123
Krack (W. Friedrich), à Pforzheim (122664) 277
Kramer (C.), à Berlin (119176) 214
Krause (Dr Max) 300062 222
Krauth (Wilhem), à Griesheim (654649) 98
Kreichgauer 292824 52
Kreidmann (Aisik), à Altona-Bream (660859) 155
Krell (G.), à Bruch-Hausen (108532) 16
» (118880) 211
Krïeger (Ferd.), à Berlin (117687) 150
Krobaneck (Anton.), à Vienne et **Albert König**, à Budapest (117512) 160
Krohn (Ludwig), à Berlin (117803) 165
Kronstein 296450 175
Krupp (F.), à Essen (660846) 150
Krusmann 293096 44

Kneff (E.), à New-York	(675018)	276
Kuen	303327	142
Kugel (Moritz), à Berlin	(117054)	151
»	297209	301
Kuma Company Limited, à Londres	(112301)	26
Kung	292811	51
Kunstler (J.), à Obersedlitz près Aussig-sur-Elbe	(6127)	107
Künstner	298921	57
Kynaston (J. W.), à Liverpool	(10137)	116

L

Lachs (Franz), à Berlin	(109486)	227
Laer (H. Van), à Bruxelles	(117303)	162
Lagache	300173	144
Lagarrigue (L.), à Paris	(115013)	111
Lamberts (E.), à Berlin	(113784)	38
»	(113784)	130
Lana (Denis) et **Guinard** (Arthur), à Paris	(115505)	146
Laudin (J.) et **Jernander** (A), à Stockholm	(23045)	297
Lang (L. H.), à Strasbourg	(121316)	294
Lange, à Amsterdam	306499	246
»	(21970)	258
»	302333	303
Lange (Hjalmar)	(3942)	475
Langhaus (R.), à Berlin	(111239)	27
»	293183	51
»	(660114)	146
»	(115068)	147
»	(672946)	283
Lappe	292122	45
Larsen (E), à Copenhague	(113024)	128
Laudin (J.) et **Jernander** (A), à Stockholm	(120085)	219
Lauren (H. E.), à Vasa	(11959)	280
Lavollay et Bourgoin	(112120)	22
»	(666533)	106
»	(666535)	106
»	(116693)	162
»	(118048)	162
»	300400	172
»	299113	173
»	(118703)	215
»	(674780)	287
Lebbin, à Berlin	(122459)	286
Lebioda (G. F.), à Boulogne	293358	43
»	(660756)	108
Le Chatelier (Q. F.), à Versailles	(112761)	19
»	292947	50
Lederer (Léonhard), à Sulzbach	301749	63
»	(654988)	98
»	(671769)	158
»	(118538)	213
»	(120713)	283
Le Docte (Q.), à Gembloux	(107590)	26
Lee (J. H.), à Peckham, Surrey	(18128)	150
Lefeune	299740	191
Lefranc	301898	173
Lenze (J.), à Iserlohn	(110419)	23
Lepetit, Dollfus et Gansser, à Milan	(18900)	93
»	(118701)	233
Leroy (Isidore), à Paris	(120719)	282
Le Roy, à Rouen	298295	176
Lesueur	301300	62
Levinski	299387	306
Levinstein Limited	295807	3
»	(654158)	11
»	(654159)	11
»	(115410)	137
»	(115990)	137
»	(119878)	235
»	306358	246
Levinstein et Mensching, à Manchester	(22202)	90
»	(24980)	90
Levinstein, Pollack et Levinstein Limited	(13178)	83
Leys	292659	43
Liedbeck (P. F.), à Stockholm	(118289)	29
Limb (C. M.), à Lyon	294927	31
»	(117920)	156
Linde, à Dortmund	302898	175
»	(120154)	218
Lindemann (J.), à Bruxelles	(112217)	17
Lodge (E.) et **Prost** (J.), à Nuddersfield, Angleterre	(20827)	209
Lœb (Walther), à Bonn	(116336)	139
»	(116467)	151
Lœsner (Dr H.), à Eisenach	(114398)	126
Lœwy	297690	56
Lohège (Paul), à Paris	(118961)	213
Löhr (Bernhard), à Francfort	(117758)	159
Lopatine (P. et J.) et **Galecki** (Ladislas), à Varsovie	(120339)	214
Lorenz (Dr F.), **Dr J. Lutjens**, successeur, à Hanovre	(121151)	105
Lorenz (Max), à Falkenhogen, près Seegefeld	(116183)	163
»	(120471)	214
Luck (Alfred), **Brenteste, Kent** et Charles Frédérick **Gross**, à Londres	(117349)	148
»	(120562)	218
Luck (A), **Dartford** et **C. F. Gross**, à Londres	(665792)	287
Luck	297468	304
Lucke (Fritz), à Halle	(121673)	298
Lumière (Q. et L.)	295253	32
»	295538	32
»	(659820)	119
»	305784	244
»	(25152)	280
»	(25151)	280
Lundin, à Boston, comté de Suffolk	299842	223
Lyman (George C.) à New-York	(655409)	126

M

Macaire	293397	50
Macalpine (T.), à Chiswick-Middlesex	(10391)	145
Macar	303423	305
Mac-Connel Asbestos C°, à Pittsburg, Pa	(663840)	119
Macdonald (Gustav), à Elberfeld	(116726)	164
Mach (Ludwig), à Berlin	(662952)	111
Magnier, Brangier et Tissier	292790	44
»	(12241)	122
Mandt (Max) et **Holdmann** (R.), à Ludwigshafen	(650332)	10
Manly (Thomas), à Londres	(117829)	170
Manufacture lyonnaise de matières colorantes	297337	6

Manufacture lyonnaise de matières colorantes	297914	6
»	299373	143
»	301740	171
»	299673	190
»	302725	195
»	303307	196
»	298515	221
»	303524	240
»	305494	244
»	306146	245
»	307740	249
»	309898	253
Manufacture de produits chimiques et pharmaceutiques	294009	31
Maranz (A. M.) et **Muller** (A.)	(109701)	21
Marbach (A.), à Vienne et **Kafka** (Dr E.) à Olmutz	(113977)	122
Marckwald (Willy), à Berlin et **Michel Chain**, à Charlottenburg	(119785)	220
»	(120047)	293
Marcow	301916	63
Marcus (D.)	(3265)	166
Margulies	303295	142
Marillier et **Robelet**	294555	48
Marino (A.), à Bruxelles	(18350)	152
Marks (Arthur Hudson), à Akron, E. M.	(119127)	216
Marrier et **Lagatinerie**	298004	301
Martens (Emile), à Providence (Etats-Unis	(116725)	166
Martes (Arth. H.),	(4459)	295
Martin	299616	59
Martin Freund et **Rob. Niederhofheim**, à Francfort	(115287)	137
Martino (F. W.), à Sharrow, **Scheffield** et **Frédérick Stubs**, à Scheffield	(121890)	273
Mather (W.), à Manchester	(114835)	108
Mathieson Thom, à Wood, **Green Middlesex** et **Oaks** (A. C.), à Londres	(122023)	282
Maurer	300404	224
Maurice (F.)	(109802)	25
Mayer (Friedrich.), à Kall, près Cologne, et **Eduard Pohl**, à Cassel	(121208)	278
Mayer (Frédéric), à Baltimore	(121062)	296
Mayke (A.), et **Fabrique M. Langheinrich**, à Cottbus	(122064)	283
Mehring (Friedrich. Jos. de), à Halle	(121907)	285
Mennicke (Hans), à Kempen	(122802)	299
Mercier (P.), à Paris	(111463)	101
Merk (E.), à Darmstadt	(108593)	34
»	(113719)	37
»	(115517)	99
»	(117628)	169
»	(117629)	169
»	(117630)	169
»	(118607)	220
»	(119506)	220
»	(121505)	299
Mercredy (J.), à Londres	(7034)	97
Messinger (Jacob), à Ladenburg, Bâle	(117369)	167
Meurer (O.), à Cologne	295379	32
»	(114392)	115
»	(120822)	212
Meurer et **Bornemann**	294717	52
Meyer (Alexandre), à Paderborn	(116984)	163
Meyer (Dr G. Fr.), et **Kuhne** (A.), à Brunswick	(114489)	125
Meyer (J.), à New-York	(114868)	102
Meyer (Gustave), **Emmanuel Cervinka** et **Joseph Bernt**, à Prague	(121842)	297
Michælis (A.), à Rostock	(122287)	300
Mies (Edouard), à Radesheim	292276	47
»	(113816)	110
»	(113452)	112
« **Miller** (Karl) **Ore réduction syndicate » Limited**, à Londres	(115124)	110
»	(664488)	111
»	296394	301
Mindus	297475	221
Mitchell)G.),	(111068)	24
Mohr (Oswald), à Gœrlitz	(117310)	170
»	294613	45
Mols (A.), et **Crispo** (D.), à Anvers	(116575)	118
Monell, à Pittsbourg E.-M.	300112	224
Montanawachsfabrik, à Hambourg	(116453)	164
Montoya	295643	43
Moore	298213	56
Moore (Charles Eliston), à Liverpool	(118073)	157
Moritz (B.)	(109737)	25
Mouneyrat	293360	31
Muller (M.), à Altdamm, et **Meyer** (E.), à Berlin	(112249)	21
Muller (H.), à Aix-la-Chapelle	(113603)	113
Muller (Dr A.), à Stuttgart	(114744)	124
Munsche (Albert), à Altona	(118085)	162
Myer	292095	50

N

Nahnsen (G. A.)	(1338)	29
Næf (F.)	(109662)	17
»	295859	41
»	(115249)	117
Neumann, Marx et **Desvaux**	300672	60
Nielsen (R. A.), à Copenhague	(3415)	145
Niolati (Q-), à Rome	(112682)	18
Nördlinger (H.), à Flörsheim	(121901)	293
Nuesch	297751	6
« **Nutricia, gesellschaft zur herstellung von kindermilch** » Berlin	(115958)	124

O

Oehler, à Offenbach	(24938)	95
Œhler (K.), **Anilin** et **Anilin farbenfabrik**, à Offenbach s/M	(666866)	207
»	(666867)	207
Okell (J.), à Londres	(114499)	147
»	(114500)	148
Oldroyd, à Niedergorpe, près Naumbourg	(16301)	104
Olschewsky (W.), à Berlin	(120113)	283
Orlowski (J.)	(4673)	297
O'Sullivan (T. J), Canada	(20224)	159
Otto (R.)	(2751)	28
Oxylin Werke Actien Gesellschaft Leipzig	(111291)	126
Owen	292755	52

P

Pabst (J. A.), à Charenton . . . . (109114) 107
Pabst (E.), à Bellevue-Kœpenick, près Berlin . . . . (114245) 113
Paget (Léonard), à New-York . . . (643805) 107
Palas, Cotta et **Gouin** 298767 57
Pallière 303622 142
Palm (H.), et Michalecki et Cie, à Vienne. . . . . (115630) 122
Paltdrige (C. C.), à Malvern, Australie . . . . (119407) 214
Pampu (Franz), à Halle . . . . . (117004) 162
Panzl (R.), et **Trœtzcher** (A.), à Waterville, Maine. . . . . . . (3975) 280
Pataky, à Berlin 296740 55
» . . . . (114219) 115
» . . . . (121674) 277
Patten (W. D.), à Broocklyn, N. Y . (674140) 293
Paul 303126 142
Paulitsky (Carl), et dame **Rosa Paulitsky**, à Vienne. . . . . . (117667) 163
Peniakof (D.), à Selzaete . . . . (108835) 16
» . . . . . . (113467) 120
» . . . . . . (118307) 161
» 296957 301
Peterford (Lewis), à Londres . . . (117063) 159
Petersson (E.), à Bruxelles. . . . (19466) 150
Petersson (A.), à Stockholm . . . (11862) 153
Petit 299373 59
Petit (Ademar, N). à Newark, N. J. . (662961) 127
» . . . . (119127) 216
Peyrusson (A. E. et E.), à Limoges. (22343) 159
Pfeiffer (B.), à Breslau . . . . . (112857) 126
Pfeiffer (Ignace), à Budapest . . . (117309) 147
Pharmaceutische Institut, L. W. Gans, à Francfort-sur-Mein . . . (108972) 26
» . . . . (116881) 100
» . . . . (118606) 220
» . . . . (118746) 220
Philippsthal (William), à Berlin . (117047) 147
Piampolini 299491 176
Piat (A.), à Paris. . . . . (109788) 106
Picard (Hugh, Fitzalis, Kirkpatrik), à Londres . . . . (665744) 112
» . . . . (152663) 273
» 302883 303
Pictet (R.), à New-York. . . . . (677323) 282
Pieper (Carl.), à Berlin . . . . . (117272) 166
Pietzner (Carl.), a Vienne . . . . (117765) 170
» . . . . (117530) 170
Pilons (E.), et **Ottermann** (G.), et Cie . . . . (109547) 33
Pipping (R.), et **Trachmann** (O.), à Kiel . . . . (119693) 218
» . . . . (120155) 296
» . . . . (119884) 296
» . . . . (121064) 296
Pittsburgh Réduction C°, à New-Kensington . . . . (673364) 277
Plagwitz (Paul), à Steglitz . . . . (121291) 300
» . . . . (122749) 300
Plaissetty 294020 42
» 278781 57
» 296433 142
Planner (A.) . . . . (26983) 40
Pœters (Jean), à Schœrbeck, Bruxelles . . . . (121579) 285
Pomeranz (César), à Vienne . . . (119253) 215
Poppe, à Bielcfeld (Allemagne). . . 296634 175
» . . . . (121657) 285
Potus 296175 54
Poulenc et **Mesland**. 299280 58
Préaubert (Louis), à Nantes . . . (118231) 232
Priester (Hermann), à Lauenburg . (116955) 146
Projahn (F.), à Duisbourg . . . . (112173) 17
Prusse (C.), à Lodz (Russie) . . . (114530) 126
Pullmann (J.), à Londres . . . . (111408) 33
Purgotti (L. et A.), à Pérouse (Italie). 10865) 145

Q

Quintaine 297845 301

R

Raamboze Bennootschap Industrielle Maatschappy « Ozon », à La Haye . . . . (120111) 212
Rad (Dr de), à Augsburg . . . . . (116255) 168
Ranald (John), à Londres . . . . (657030) 110
» . . . . (12308) 116
Raschig 292760 32
» . . . . (112543) 36
» . . . . (114975) 136
» . . . . (25269) 197
» . . . . (656263) 201
» . . . . (655117) 202
Rathenau (Walter), à Berlin . . . (676514) 276
» . . . . (122266) 278
Raydt (Dr W.), et **Raydt** (A.), à Stuttgard . . . . (110348) 107
Raynaud et **Pierron**. 303014 141
Reconde et **Tailfer**, à Saint-Sébastien Guipuzcoa (Espagne) 298525 174
Redlich (Berthold), à Berlin . . . (117148) 159
Reibel (Auguste), à Neuss . . . . (118236) 217
Reich (J. A.), à Vienne . . . . . (676548) 276
Reinecker (R.), et **W. Schmeisser**, à Fluor, Harz . . . . (116848) 153
Reinolth (Georges de), à Londres . (117149) 279
Reschmann et **Lagerquist** 302887 172
Rheinische Nahrmiltel-Actien-Gesellschaft, à Berlin. . . . . (116792) 163
Richardson (H. A.), à Lowel-Man . (674361) 275
Rickmann (R.), à Kalle. . . . . (109827) 25
Rieder (J.), à Leipzig . . . . . . (113453) 112
Rigg (Gilbert), à Bryn Road, Swansea . . . . (115972) 154
Rivaud 301453 176
Rochen et **Beeck**, à Krefeld . . . (110785) 103
Rœhr (C.), et **Haupt** (F.), à Altona. (114819) 121
Rœhrig et **Kœnig**. . . . . . . (110192) 22
Rœthel (O.), à Forst (Luxembourg . (110089) 101
Rookenstein. 299120 302
Roos (W.), à Berlin . . . . . . (7352) 29
Roos (J.), et **Cairney** (W. D.), à Glasgow . . . . (2342) 287
Rosalowsky 299928 303
Rosenthal. 293054 52
Ross et **Cairney** 294647 49
Rossi, Naughton et **Edmonds**. . 299906 302
Roth (Carl.), à Berlin . . . . . . (116592) 167
» . . . . (120174) 298

Rothberg (M. E.), à Johnstown Pa. . . . (657452) 154
» . . . . (557453) 154
Rothlauf serum gesellschaft, à Berlin . . . . (121838) 299
Rothmann (Julius), à Kattowitz, O.-S. (118291) 209
Roubertie (P. J.-J.), à Bordeaux . . (23340) 157
De Roussy de Sales (Georges), à Paris . . . . (117423) 147
Rudolf (C.), à Offenbach . . . . . (117073) 186
» 300970 192
» . . . . . . (117348) 226
» . . . . . . (118123) 229
» . . . . . . (10293) 264
Rudolf (J.), à Géra . . . . (112943) 103
Ruping (E.), et **Lanwer** (W.), à Hambourg . . . . (120786) 286
Ruprecht (O.), à Diesdorf . . . . (113095) 24
Rütgers (Julius), à Berlin . . . . (117565) 160
» 299780 174
Ryan 292584 47

S

Sachs (Franz.), à Berlin . . . . . (11882) 76
» . . . . . (116089) 177
Salcher 291743 41
Saline Schweizerhalle, près Bâle, Suisse . . . . (118451) 157
Salzbergmerk Neu - Strassfurt, à Neu-Strassfurt, Allemagne . . . . (117748) 156
Sanderson (T. C., à Brooklyn . . . (111820) 17
Sarason (Léopold), à Berlin . . . . (121437) 299
Sauer (Dr F.), à Wandsbeck . . . (113602) 123
Schæfer (A.) . . . . (111388) 28
Schæfer (G. L.), à New-York . . . (21747) 169
Schæffer (Julius), à Bonn . . . . (121317) 285
Scharf (P.), à Berlin . . . . (113052) 128
Scheid (B.), à Francfort-sur-Mein. (108817) 17
» . . . . (112800) 18
Scheulen (F. W.), à Unter-Barmen . (109607) 103
Schiele et **Boisselot** 296298 223
Schild (H.), à Bochum . . . . (111757) 27
Schillito (T. R.), à Londres . . . . (14458) 104
Schimmel et **Cie**, à Leipzig . . . (116091) 148
» . . . . (122568) 296
Schleissner (Alfred), à Rudersdorf, Halle . . . . (121230) 285
Schlink (H.), et **Cie**, à Mannheim . (17638) 164
Schmedt (O.), à Zurich . . . . . . (111131) 16
Schmidt (Hermann), à Hambourg . (115049) 165
Schneider (E.), à Hanovre . . . . (110635) 36
» 292807 44
Schœllkopf, **Hartford** et **Hanna** . (13207) 91
» . . . . (659496) 206
» . . . . (659497) 206
Schœn (M.), à Genève . . . . . (111416) 101
» 296569 306
Schœngaard (S.), à Copenhague . . (3348) 120
Schoop (Paul), à Zurich . . . . . (118450) 210
» . . . . . (121525) 277
Schrœder et **Krœmer**, à Hambourg 294940 53
» . . . . . (120925) 288
Schrœder (Dr G.), à Hagen (Westphalie), **P. Fernandez-Krug** et **W. Hampe**, à Berlin . . . . . (114682) 106
Schrœder et **Stadelmann**, à Oberlahnstein-sur-Rhin . . . . (113706) 115
Schuh (W.) . . . . (112456) 24
Schubert (Franz), à Forchheim, Bavière . . . . (117373) 160
Schulthess (W.), à Zurich . . . . (113818) 120
Schwager (Julius), à Berlin . . . (115818) 161
» . . . (115744) 166
Schwartz et **Wulkan** 300974 61
Schwickerath (Carl.), à Détroit, Etats-Unis . . . . (118050) 169
Scott (J. W.) . . . . (3487) 298
Sebillot (A.), à Paris . . . . . . (109484) 17
Seeber (O.), à Stuttgard . . . . . (113895) 125
Sehr 293261 30
Selivanowsky . . . . (4145) 287
Selle (Gustave), à Brandebourg . . (117134) 169
Sell (L.), à Passing, près Munich . . (116387) 124
Serkowski 301184 171
Sharps (W. E.), et **Chase** (R. H.), à Philadelphie . . . . (112934) 125
Siemens et **Halske** 294621 48
» . . . . (16066) 105
Silberstein (E.), à Berlin . . . . (113384) 37
Simon 303973 303
Sinding-Larsen 298898 57
Smetana (M.), à Wygoda (Galicie-Orientale . . . . (111484) 106
Smyth (A), à Brockley (Kent) . . . (112685) 125
Société anonyme des combustibles intensifs 293438 51
Société anonyme, **Commentry-Fourchambault**, à Paris . . . . (20661) 150
Société anonyme l'alliance universelle 299976 172
Société anonyme de matières colorantes et de produits chimiques de St-Denis 292400 4
» . . . . (112913) 66
» . . . . (113893) 71
» . . . . (18409) 78
» . . . . (113529) 123
» . . . . (114197) 131
» . . . . (114198) 132
» . . . . (1150) 197
» . . . . (120467) 237
» 292400 240
Société anonyme des plaques et papiers photographiques, A. Lumière et ses fils . . . . . . (295350) 51
» . . . . . (295864) 51
» 296478 306
Société anonyme des manufactures de produits chimiques du Nord et E. Boullanger, à Lille . . . . (13439) 122
» . . . . (118083) 162
Société anonyme des produits Fr. Bayer et Cie, à Flers (nord). 296993 5
» . 297367 5
» . 297506 6
» . 295939 41
» . 296032 53
» . 295938 53
» . 299270 190
» . 301256 193
» . 297367 240
» . 304440 241
» . 304721 242
» . 305800 244
» . 308033 250
Société anonyme Force, à Anvers 303326 142
» . . . . (122168) 286

Société anonyme suisse de l'Industrie Electrochimique «Volta» à Genève	(116411)	151
Société Bapst et Hamé	294799	45
Société Bapst et Hauret, à Paris.	(116125)	164
»	(116225)	164
Société Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud et Marnas.	296049	54
»	299239	58
Société chimique des Usines du Rhône, anciennement Gilliard, Monnet et Cartier, à Lyon.	(113128)	37
»	(113604)	73
»	(9962)	97
»	(664377)	101
»	(664378)	101
»	(662074)	156
»	(662075)	156
»	(662076)	156
Société délainage verviétois Peltzer et Cie	300105	144
Société de Mestral	301263	171
Société des piles électriques, à Paris	(118676)	211
Société électrique Columbus, à Ludwigshafen s/Rh	(112186)	112
Société électrochimique française de Froges (Isère)	298656	223
»	301804	224
Société Erste Œsterreichische Harlöth Unternehmung	301066	224
»	301067	303
Société française de couleurs d'aniline de Pantin, Paris	(114268)	134
Société générale pour l'extraction de l'or	294819	48
Société générale des gravures industrielles	295636	50
Société générale pour la fabrication des matières plastiques	(113208)	121
»	(117542)	165
Société internationale des usines et fonderies d'aluminium	301498	303
Société internationale du gaz à l'eau, à Bruxelles	(120300)	296
Société Laroche-Joubert	297400	222
Société Lefranc et Cie, à Paris	(116973)	158
Société Lucien Picard et Cie	310145	253
Société pour l'industrie chimique, à Bâle	295712	3
»	298075	7
»	298128	7
»	(113892)	68
»	(5385)	76
»	(12871)	92
»	(12872)	92
»	(8872)	95
»	(116339)	140
»	(666095)	207
»	(666096)	208
»	298201	187
»	299064	188
»	298075	189
»	(120081)	236
»	(120175)	237
»	308669	251
»	309668	252
»	(5168)	268
Société des lièges comprimés, à à Paris.	294513	31
Société pour le traitement rationnel des engrais	297481	56
Société Marseillaise d'hygiène publique et de désinfection, à Marseille	(114274)	108
Société Rath et Bredt	293510	172
Société Ronson's Sugard Process Ld.	297713	172
»	(118797)	217
Société The international chemical company	303115	142
Société Wachtel	301838	306
Sören Lemvig Foq et Aage Georg Kirschner, à Copenhague	(122804)	297
Spaun (Max de), à Klostermühe, Bohême	(122897)	282
Spence, Schearer et Craig	301750	63
Spence (F. M. et D. D) et A. Shearer, à Manchester	(5057)	279
Spence (F. M.) et Spence (H.), à Manchester	(4183)	19
Spence (H), à Manchester	(670819)	154
Spiegel (Léopold), à Berlin	(120558)	293
Spitta (H.), à Gœrlitz	(110388)	27
Spörl (Hans), à Löbau	(121158)	300
Stackmann et Retschy's Fabrik, à Lehrte	(20712)	157
Stafford Chemical Company, à New-York	(2277)	40
Stalaroff (Wladimir), à Moscou	(2195)	257
Stange (L.)	(4804)	40
Starke	293684	31
Statmaker	298216	57
Stauf (Robert), à Posen	(118321)	217
Steenstrup (C. N. R.), à Copenhague	(3645)	165
Steffen	293043	43
Stœffen	303387	174
Steinhart (O. J.), Vogel (J. L. F.) et Fry (H. E), à Londres	(120970)	277
Stelzer (W.)	(111574)	16
Stepanow (W.)	(3080)	33
Stepanow (S.)	(2815)	112
Stier (Carl), à Wreschen	(122139)	285
Stocklausen (J.), à Crefeld	(113433)	125
Stolaroff	296810	4
Street (E. A. G.), à Paris	(118102)	218
Strzoda (W.), à Falenze. Allem.	(656305)	110
Sturge (E. H.), à Londres	294483	47
»	(10756)	109
Sudre (Ch.) et Thierry (Ch. V.), à Paris	(114492)	122
Swinburne (James) à Londres	(116863)	150
Swinburne et Ashcroft, à Londres	295108	48
»	(14278)	111
Székély (Salomon), à Budapest	(119364)	218

T

Taylor (G.) et Ray (Isaac) à Londres	(663370)	128
Teichmann (H.) à Rheinau (Baden)	(12485)	116
Teisler (E.), à Borsdorf, près Leipsik	(23233)	158
Thalwitzer (R.), à Halle a/Saar	(109826)	116
The Ajax Métal Cº, à Philadelphie	(655402)	110
The Alcohol Syndicate, à Londres	(665500)	145
The américan graphophone Company-Washington	(109972)	106
The ampère electro-chemical Cº, à Ampère, N.-J.	(656353)	117
The Clayton aniline company limited, Manchester	(113513)	67

The Clayton aniline company limited, Manchester . . . . . . (113514) 67
» 298193 187
» . . . . . . (117540) 226
» . . . . . . (120560) 237
» . . . . . . (120504) 238
The Colton seed oil syndicate, à Londres. . . . . (118012) 164
The général électrolytic Parent C° Limited, Farnworth (Widnes). (114193) 113
The improved Electric Glow-Lamp. C°, à Londres. . . . . . . (122336) 282
The intractable Ore Treatment C°, à Londres. . . . . (670140) 151
The Spink Lequor C°. 300326 172
The sulphides réduction (new process) **Limited**, à Londres. . . . 296886 301
The Vidal Fixed aniline Dyes Limited et **Louis Haas**, à Paris. (116352) 138
» . (116566) 179
» . (118609) 232
The Worsnoys et C° Limited, à Halifax et **H. E. Hodyson**, à Cleckheaton . . . . (656238) 113
Teisler 294939 53
Theilgaard (A. E. J. V. J.). . . . (29387) 26
Thiele 300870 60
Thomas et **Bonavita**. 302908 141
Thomas (Edouard), **Jean Bonavita** et **M. Olivier**. à Paris . . . . . (117461) 161
Thomas, à Paris. 299431 173
Thompson (S. T.), à Londres . . . 28
Thompson (A.) et **E. Blin**, à Paris. (2479) 297
Thornton (John-E.) et **Rothwell** (Charles F. S.), Manchester. . . . (654688) 126
» . . . . (654689) 125
» . . . . (117878) 165
» . . . . (121599) 300
» . . . . (121618) 300
» . . . . (121593) 300
» . . . . (121619) 300
» 298450 306
Tiemann (J. C. W.), à Berlin . . . (1944) 26
» . . . . (658411) 149
» 296684 176
Tissier 300022 59
Toby (F. L.) et **O. S. Borch**, à Londres . . . . (23874) 297
Torchia (Rosario), à New-York. . . (657325) 154
Trachsel (E. F.), à Reval . . . . (7114) 28
Traube, Dr W., à Berlin . . . . . (115253) 98
» . . . . . (117922) 227
Trémulot 296401 223
Trillat 292394 50
» . . . . (113983) 102
Trillat (J.), représentant la Société chimique des usines du Rhône. . . (656061) 98
Tropon-gesellschaft, à Bonn . . (122690) 286
Trost (R.) et **Braud** (G.). . . . . (110442) 15
Trottier, à Hussein Dey (Alger) . . 306082 245
Truillet (N.), à Barcelone. . . . . (9992) 145
Turin. 304415 222
Turner (Joseph), à Huddenfield . . (655529) 202
Turpin 293782 44
» 296994 304

U

Ullmann (F.), à Genève. . . . . (117472) 225
» . . . . . (118439) 231
» . . . . . (119573) 234
Ungarische Kalksandsteinindustrie, à Budapest . . . . (117352) 160
United alkali C° et **M. Muspratt**, à Liverpool . . . . (11434) 116
Utecher (Ernest), à Hambourg. . . (119575) 217
Utescher (C.), à Hambourg. . . . (122388) 286

V

Valentinier (Fried), à Leipzig. . . (656229) 201
Valentinier et **Schwartz**. 303777 222
Valler (Arthur) et **Félix Giraud**, à Montpellier . . . . (116646) 162
Van Denbergh (Frank. A.), à Buffalo (N. Y.) . . . . (669271) 154
Vanino (L.). à Munich . . . . . (113456) 119
Vanoutryve (F.), **et Cie**, à Roubaix. (109937) 103
Vaughan machine Company . . (108818) 29
Vaughan Sherry 294529 45
Verbeke (E.), à Bruxelles . . . . (111240) 27
Verbecknoes (G.). à Paris. . . . (113638) 126
« **Vereinigte chininfabriken** » **Zimmer et Cie**, à Francfort. . . (115920) 99
» . . . (658446) 149
» . . . (118122) 169
» . . . (118352) 219
Vereinigte Elektricitäts Actien Gesellschaft, à Vienne. . . . . (110302) 15
» 292333 46
» . . . . (144825) 152
Vereinigte gélatine und gelatoidfolien und filterfabriken, à Hanau. . . . . (122068) 297
Vereinigte Köln Rottweiler Pulver Fabriken. 298672 304
Verley 293452 30
» . . . . (115629) 121
Vidal. 300983 239
Ville 308968 251
Virth et Cie. à Francfort et Berlin. (111654) 127
Vis (G. N.), à Schweizerhalle, près Bâle. . . . . (675686) 276
Vogl (E.), à Munich. . . . . (116856) 103
Volenite Limited. . . . . (3836) 295
Von Mering. 301365 174
Vorlander (D.) et **R. de Schilling**, à Halle. . . . . (121287) 299

W

Wagner (Günther), à Hanovre. . . (122689) 282
Wagner et Lorenz 399101 305
Walermon. 295969 49
Wallace (Stewart). . . . . (304111) 176
Wallof (Jules), à Munich. . . . . (117150) 159
Walter (Johann), à Genève. . . . (118567) 232
Wartenberger (Franz W.), à Altona. (658032) 104
» . (18755) 166
Watzek (G.), à Berlin. . . . . . . (122019) 299
Wedekind (R.) **et Cie**, à **Uerdingen** s/Rhin . . . . (113086) 114
Wedekind (E.), à Tubingen. . . . (119008) 220
Wege (F. C. et R.), à Munden. . . (122477) 295
Weidner, à Leipzig. 298267 301
Weill. 293049 53
Weinberg (A.), à **Francfort s/M**. . (651061) 10

Weissbein (M.) . . . . (3690) 280
Weissberg 297483 6
Weldick (C. C. T.), à Mölholm . . (3850) 295
Wenck (A.) à Magdebourg. . . . (111247) 105
» . . . . (116355) 108
Wenghoffer 303683 142
Wertz Preto 303959 303
Westfælisch-Anhaltische Sprengstoff Actien Gesellschaft, à Wittenberg. . . . . (112067) 28
» . . . . (666627) 287
Westling (C. L.), à Stockholm. . . (10924) 20
Westphal (Christian), à Berlin. . . (116674) 159
Weyerhoff. 293283 30
« **Weygang's Oil Products C° Limited** », Londres. . . . . . . (114977) 127
Weyland (C.), à Berlin . . . . (114637) 121
Whiteleck. 300964 61
Wieland (Philippe et M. Robert). . (122137) 273
Wiese (C. B.), à Hambourg . . . . (118101) 160
Wilde (J.), à Berlin. . . . . (110184) 103
Willner (S.), à Londres. . . . . . (10618) 121
Wilton (Thomas). . . . . (113291) 73
» . . . . (113675) 115
Windle Pilkington, à Prescot et **W. Réginald Armandy**, à Saint-Helens. . . . . (120832) 278
Winter (A. G.), à Owensborough. Ky. (655845) 121
Wirth. 302998 141
Wohl (A.). . . . . (111791) 22
» . . . . (116790) 100
Wohl (A.) et **Alexandre Kollrepp** à Charlottenburg. . . . . (117009) 162
» 299253 173
Wolff (J.) . . . . (110229) 22
» . . . . (109356) 26
Wormser (Sally). à Oppeln. . . . (122300) 282
Wornsop (C. H.), à Halifax (Yorkshire). . . . . (16763) 146
» . . . . (122361) 296
Worsey (W.), à Saint-Helens et **H. Lancashire**, à Londres. . . . . . (3668) 274
» . . . . (678210) 276
Wülfflng (Carl.), **Old Charlton**, à Londres. . . . . (121744) 278
Wulkan, à Slange (Croatie) et **Stractz** à Maros Vasarkely (Transylvanie). 302992 173
» . (117631) 216
Wunder (P.) à Leipzig. . . . . . . (116695) 125
Wunder (Justin), à Nürnberg . . . (120687) 213
» . . . 302901 175
Wuppermann et Cie, à Amberg. . . (115016) 158

Z

Zabel (Alwin), à Berlin. . . . . . . (118396) 218
Zacharias, à Pirna s/Elbe . . . . (117380) 160
Zehrlaut (H.), à Mayence. . . . . (114312) 145
Ziegenbruch (Ludwig), à Darmstadt. (116855) 158
Zieger et **Wiegand**, à Leipzig. . . (121344) 294
Ziegler (J. H.), à Zurich. . . . . (114195) 39
» 302932 305
Zippelius (Christof), à Munich. . . (121389) 300
Zsigmondy (R.), à Iéna . . . . . (108681) 19
» . . . . (113170) 119
Zuhl 301771 175
Zühl et **Eisenmann**, à Berlin. . . (118052) 165
» . . . (119635) 216
» . . . (119636) 216
» . . . (119637) 216
» . . . (121342) 294
» . . . (122166) 294

Table des Rubriques sous lesquelles sont classés les Brevets

Alcool. — Ether. — Vinaigre. — Produits fermentés. — Brevets français ; pages : 172.
Brevets étrangers ; pages : 23, 122, 162, 287.

Amidon. — Sucre. — Gommes. — Brevets français ; pages : 43, 172.
Brevets étrangers ; pages : 21, 121, 161, 216, 284.

Caoutchouc. — Gutta-Percha. — Celluloïd. — Brevets français ; pages : 44, 175.
Brevets étrangers ; pages : 25, 125, 164, 216, 295.

Cellulose. — Papeterie. — Pâtes à papier. — Bois. — Brevets français ; page : 222.
Brevets étrangers ; pages : 21, 120, 160, 213, 283.

Céramique. — Verres. — Emaux. — Couleurs minérales. — Brevets français ; page : 50, 305.
Brevets étrangers ; pages : 19, 119, 158, 214, 282.

Chaux. — Ciment. — Matériaux de construction. — Brevets français ; page : 52.
Brevets étrangers ; pages : 20, 120, 159, 214, 282.

Colorants artificiels et matières premières pour leur fabrication. — Brevets français ; pages 3, 171, 187, 239.
Brevets étrangers ; pages : 7, 65, 74, 129, 177, 201, 225, 253.

Combustibles. — Eclairage. — Gaz. — Brevets français ; page : 51.
Brevets étrangers ; pages : 26, 128, 145, 218, 296.

Corps gras. — Savons. — Bougies. — Brevets français ; pages : 43, 175.
Brevets étrangers ; pages : 24, 125, 164, 214, 293.

Cuirs. — Peaux. — Tannerie. — Brevets français, pages : 45, 221.
Brevets étrangers ; pages : 29, 33, 165, 297.

Electrotechnique.
Brevets étrangers ; pages : 15, 112, 151, 210.

Engrais. — Amendements. — Brevets français ; pages : 43, 174.
Brevets étrangers ; pages : 105, 167, 298.

Fibres textiles. — Impression. — Apprêts. — Brevets français ; pages : 41, 142, 171, 172.
Brevets étrangers ; pages : 103, 209.

Huiles essentielles. — Parfums.
Brevets étrangers ; pages : 26, 148, 214, 295.

Industries diverses.
Brevets étrangers ; page : 106.

Métallurgie. — Electrométallurgie. — Brevets français ; pages 46, 49, 223, 301.
Brevets étrangers ; pages : 15, 108, 150, 209, 273.

Photographie. — Brevets français ; page : 50, 306.
Brevets étrangers ; pages : 101, 169, 300.

Poudres et matières explosives. — Brevets français ; pages : 49, 301, 305.
Brevets étrangers ; pages : 28, 147, 218, 287.

Produits alimentaires. — Boissons. — Brevets français ; pages : 43, 174.
Brevets étrangers ; pages : 23, 122, 163, 217, 285.

Produits chimiques. — Electrochimie. — Brevets français ; pages : 30, 41, 53, 141.
Brevets étrangers ; pages : 16, 114, 153, 211, 277.

Résidus industriels (Epuration et utilisation des).
Brevets étrangers ; pages : 33, 166, 219.

Résines. — Cires. — Vernis. — Huiles minérales. — Brevets français ; page : 175.
Brevets étrangers ; pages : 25, 125, 164, 294.

Substances organiques à usage médicinal et divers.
Brevets étrangers ; pages : 34, 97, 167, 219, 288.

JANVIER 1901

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO DE DÉCEMBRE 1900
DE LA
MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

La commission pour l'étude de la malaria, par le Prof. R. Koch.

Cystite dans la fièvre typhoïde, par le Dr Curschmann.

Biologie :

W. Rubin : Nouveau procédé de recherche de l'hydrogène sulfuré dans l'estomac. — Osterwald : Rôle de l'oxygène dans l'intoxication par la strychnine. — Hügel et Holzhauser : Transmission de la syphilis au porc. — Tchitchouline : Troubles intestinaux provoqués par le balanthidium coli.

Pathologie nerveuse :

Monoplégie faciale droite sans aphasie, d'origine corticale, par le Dr Figini.

Sociétés savantes :

Sociétés de chirurgie, par le Dr M. Péraire.

Table par ordre de publication.

Table analytique.

Table des noms d'auteurs.

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO DE JANVIER 1901
DU
MERCURE SCIENTIFIQUE

Avis divers 2
Notes sur l'industrie du soufre ; par M. A. Franck 3
La culture de la betterave en Russie . . 5
Société industrielle de Mulhouse. — Programme des prix à décerner en 1901 5
- Arts chimiques. — Travaux théoriques . . 5
- Mordants 6
- Couleurs 6
- Fixations des couleurs 6
- Aréométrie 7
- Drogues 7
- Blanchiment 7
- Impression 8
- Vaporisage 9
- Gravure 9
- Electricité 9
- Généralités 9

La fabrication du ciment en Russie . . . 9
L'industrie du sucre de betterave en Italie 10
Les pierres lithographiques en Allemagne 10
Le sucre d'érable dans la province de Québec 10
Le fer et l'acier en Nouvelle-Zélande . . 10
Bibliographie 11
Leçons de chimie physique, professées à l'Université de Berlin ; par M. J. H. Van't Hoff, traduction par M. Corvisy 11
Au pays du caoutchouc 11
Annonces 12-16



MANUFACTURE DE CAOUTCHOUC
Michelin et Cie
Barbier & Daubrée 1832 - J.G. Bideau & Cie 1867
CLERMONT-FERRAND
Caoutchouc durci
Courroies de Transmission
NOTRE MAISON FABRIQUE SPÉCIALEMENT DEPUIS 1832
des Caoutchoucs de Première Qualité pour l'Industrie

NOTES SUR L'INDUSTRIE DU SOUFRE

Par **M. A. Frank.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*).

Au point de vue de l'industrie du soufre, la Sicile est le pays le plus important du monde entier. Certes, il existe encore bien d'autres pays producteurs de soufre. C'est ainsi qu'on trouve ce produit en Italie même, dans la Romagne, et, dans ces derniers temps, on a découvert d'importants dépôts de soufre au Caucase, au Japon, au Vénézuela et aux Etats-Unis, dépôts dont je parlerai encore.

Les principaux districts producteurs de soufre sicilien sont situés près de Girgenti, de Cattolicca, Licata, Caltanisetta, Racalmuto, Zolfari, Comittini; toute la région a une étendue de 76-77 kilomètres d'est à l'ouest, et de 85-90 kilomètres du nord au sud.

En Sicile, le soufre constitue le bien des propriétaires fonciers, et cette circonstance a eu pour conséquence l'établissement d'un très grand nombre de petites exploitations, ce qui n'est pas sans inconvénients, au point de vue des rapports très compliqués de ce pays entre le capital et le travail.

A l'heure actuelle, la Sicile possède environ 500 exploitations de soufre, et la production totale atteint en moyenne 400 000 tonnes par an. Le soufre est exploité en Sicile depuis plusieurs siècles, mais on ne possède aucune donnée statistique jusqu'à 1831. On estime que l'exploitation avait atteint jusqu'à cette époque le chiffre de 2 000 000 tonnes. Pendant la période 1831-1885, il a été extrait 8 000 000 tonnes, et pendant la période suivante, 1885-1892, l'extraction est représentée par 2 400 000 tonnes.

Le stock actuel est estimé à 65 000 000 tonnes.

La composition des minerais des différentes mines varie considérablement. C'est ainsi qu'il existe, dans les mines de Villasosa et de Sommatino, des endroits où le minerai renferme jusqu'à 70 % de soufre. D'une manière générale, on considère comme minerais les plus riches les minerais à 30-40 % de soufre, les minerais à 25-30 % rentrent dans la catégorie des minerais riches, et ceux à 20-25 constituent la classe des minerais moyens.

Les premiers fournissent un rendement de 20-25 % de soufre marchand, les seconds de 15-20 % et les derniers de 10-15 %.

La teneur moyenne des minerais exploités oscille entre 20-22 % de soufre, et les minerais renfermant moins de 8 % ne se prêtent plus à une exploitation rémunératrice. Cette dernière cause est due au mode d'extraction, très primitif en bien des endroits. Dans la méthode la plus ancienne, les minerais de soufre sont entassés sous forme de petites meules ouvertes, nommées calcarelli, que l'on met à feu, par leur base, au moyen de bois sec. Le soufre, immédiatement en contact avec la source de chaleur, commence à brûler et liquéfie le soufre des couches supérieures, qui, devenu liquide, s'écoule et s'accumule dans un cavité creusée au pied de la meule.

On obtenait, de cette manière, environ 5,8 % de soufre marchand. Il y a une soixantaine d'années, l'extraction du soufre fut un peu améliorée en ce sens qu'on a donné aux meules des dimensions beaucoup plus grandes, 12-15 mètres de diamètre. De plus, les meules furent pourvues d'une embase construite en pierres et munie d'un système de chauffage et de canaux d'écoulement, de même que de murs latéraux. Ces meules étaient construites de manière à faciliter la circulation régulière de l'air, ce qui a permis de régler à volonté le chauffage. Dans ces fours à grillage, nommés calcaroni, le rendement en soufre s'est élevé à 15 %. Ces fours brûlent un mois, lorsqu'ils ont une capacité de 200 mètres cubes ; ils brûlent deux mois, lorsqu'ils ont une capacité de 700 mètres cubes. Mais même ces meules perfectionnées font perdre une grande quantité de soufre, et, de plus, ils présentent de grands inconvénients, en ce sens que le soufre brûlé se répand dans l'atmosphère, sous forme d'anhydride sulfureux qui exerce des ravages énormes sur la végétation environnante.

Les producteurs de soufre ont eu à soutenir une infinité de procès, et finalement le gouvernement a interdit le travail des meules, pendant l'époque de la floraison. On a donc été obligé de chercher d'autres procédés, pour extraire le soufre, ou bien d'introduire des perfectionnements dans les calcaroni.

A l'heure actuelle, on suit deux procédés différents dont l'un se rapproche du système ancien. Les fours nécessaires, nommés forni, sont des fours à compartiments, introduits par Gill, et, par leur disposition, ils ont une grande analogie avec les fours à briques de Hoffmann. On réunit 3-4 fours; les gaz chauds, sortant du deuxième four, traversent le troisième et le quatrième fours, pendant que le premier four, où la matière est déjà fondue, laisse passer l'air qui est dirigé dans le deuxième four. Cette régénération permet de réaliser une grande économie de chaleur, et il n'est pas nécessaire d'employer autant de combustible, c'est-à-dire, de soufre, qu'avec les meules. Deuxième conséquence, il y a moins d'anhydride sulfureux qui se répand dans l'atmosphère.

Le deuxième procédé, faisant usage de vapeur surchauffée, permet d'extraire la presque totalité du soufre contenu dans les minerais, en même temps qu'il évite le dégagement d'anhydride sulfureux. Comme le soufre fond déjà à 110°, il suffit, en théorie, d'une tension de vapeur de deux atmosphères, pour le séparer de la gangue qui l'accompagne. Mais en pratique on est forcé d'employer la vapeur à 3 1/2 4 atmosphères, pour opérer rapidement. Les minerais à traiter sont introduits dans des forts cylindres en tôle, munis aux deux extrémités de couvercles fermant à vis, et, dans ces cylindres remplis et fermés, on laisse entrer la vapeur à haute pression. Le soufre entre en fusion, se réunit à la partie inférieure des cylindres, d'où il est évacué, par l'intermédiaire d'une ouverture *ad hoc*, dans des caisses spéciales ayant la forme de pains de soufre de 60 kilos, que l'on appelle calate. Après l'écoulement du soufre et la sortie de la vapeur, on dévisse le couvercle inférieur du cylindre, et la gangue, exempte de soufre,

est jetée dans des wagonnets. Comme ce procédé à la vapeur à haute pression donne un rendement bien supérieur et fournit du soufre très pur, comme, en outre, il évite le dégagement de gaz sulfureux, si abondants avec les calcaroni et les forni, on serait tenté de croire, de prime abord, qu'il devrait rapidement supplanter les autres procédés. Mais, en réalité, il n'en est pas ainsi, parce que les machines à vapeur employées sont d'un prix très élevé et qu'elles nécessitent l'emploi de charbons anglais. Il s'en suit que la pression par la vapeur est limitée aux minerais les plus riches et cela aux époques où le travail des calcaroni et des forni est interdit.

Beaucoup d'autres procédés ont été proposés, pour l'extraction du soufre, telle, par exemple, la fusion au moyen de solutions salines, essayée en Romagne, ou bien la dissolution et l'extraction par le sulfure de carbone. Mais ces procédés, peu pratiques, ne sont pas parvenus à prendre racine en Sicile.

Pour utiliser également les minerais pauvres, et notamment la matière argileuse et pulvérulente, vendue sous le nom de soufre gris, on a proposé d'ériger des fabriques d'acide sulfurique dans les principaux ports d'embarquement, Port Empedocle et Catane. Il n'est pas improbable que l'acide sulfurique produit pourrait être utilisé en Sicile même, pour le traitement du citrate de calcium, actuellement exporté en Angleterre, et pour la fabrication d'engrais chimiques, au moyen de phosphates riches qu'on pourrait faire venir de Tunisie et d'Algérie.

Le transport du soufre brut vers les ports d'embarquement se fait par les moyens les plus divers. De petites quantités sont transportées par des bêtes de somme, mais la majeure partie est expédiée sur des chariots à deux roues. Cependant, on a établi, dans ces derniers temps, vers quelques-unes des principales mines, des chemins de fer à voie étroite.

Avant d'aborder le côté statistique et commercial du soufre sicilien, je vais décrire brièvement les autres sources de soufre, qui cependant, prises toutes ensemble, ne fournissent qu'une faible fraction de la production sicilienne.

En première ligne, je citerai la production du soufre sur le continent italien, en Romagne, où le soufre est exploité depuis une époque fort reculée. L'extraction actuelle ne diffère pas sensiblement de l'extraction employée en Sicile, tandis qu'antérieurement on isolait le soufre par distillation, dans des appareils appelés doppioni.

La production du soufre en Grèce, près de Melos et de Corinthe, est insignifiante, et il en est de même de l'extraction du soufre de minerais terreux, dans le voisinage de Swosnowice, près de Cracovie. Le Mexique aussi possède des dépôts de soufre, dans le cratère du Popocatepelt, où ils forment une couche de 17 000 pieds de hauteur. L'exploitation, faite par des Indiens, est fort minime.

Au contraire, la production du soufre au Japon, commencée depuis une vingtaine d'années seulement, mérite d'attirer l'attention, et cela d'autant plus qu'on y a eu recours, dès le début, à tous les perfectionnements réalisés ailleurs. Le dépôt principal du Japon est situé dans l'île de Hokaido, et, de même qu'en Sicile, le soufre y est d'origine volcanique. Les minerais sont très riches ; ils renferment parfois jusqu'à 90 % de soufre, et on considère comme minerais de première qualité ceux qui contiennent 75 % de soufre, les minerais à 50 % constituent les minerais de deuxième qualité, et la troisième qualité est réservée aux minerais renfermant 35 %. Dès le début, on a construit un chemin de fer à voie étroite vers la rivière Kushiro ; celle-ci conduit les minerais vers le port de Kushiro, dans le voisinage duquel se trouvent des gisements de houille, ce qui permet d'extraire le soufre par la méthode à la vapeur. En 1890, la production avait atteint 26 000 tonnes, dont une grande partie a été exporté aux Etats-Unis, en Chine et en Australie. Ce soufre était d'une très grande pureté. Par suite de la baisse du prix du soufre sicilien, l'exportation du soufre japonais a subi une diminution ; elle était de 18 700 tonnes en 1894, de 12 500 tonnes en 1896 et de 9 700 tonnes de soufre raffiné en 1897. Mais il est permis d'admettre qu'une grande partie du soufre produit au Japon est utilisé dans le pays même, par les fabriques d'acide sulfurique et de cellulose.

Aux Etats-Unis, il existe de riches dépôts de soufre à Utha, près de Covecreek et Frisco, mais la production en est minime, par suite des frais élevés de transport par terre. Il y a quelques années, on avait trouvé, lors des forages pour pétrole, un très important gisement de soufre, dans l'Etat de la Louisiane, près de Loke Charles. Ce dépôt, de 32 mètres de puissance, renferme, en moyenne, 70-80 % de soufre, mais on ne peut y accéder en creusant des puits ordinaires, parce qu'on y trouve, à côté d'une couche rocheuse de près de 33 mètres, plus de 100 mètres de terre meuble. Comme on ne pouvait guère espérer pouvoir surmonter cette difficulté, en creusant un puits d'après le système Kind Chandron, l'ingénieur américain bien connu, Frash, avait fait, avec le secours de l'American Sulphur Company, la propriétaire du dépôt en question, un essai très intéressant, consistant à fondre le soufre, dans son lieu de formation même, et de l'en extraire à l'état liquide. Dans ce but, Frash avait enfoncé, jusqu'au gisement de soufre, un tuyau de 10 pouces de diamètre. Ce tuyau reçoit un deuxième tuyau plus étroit, de 3 pouces environ de diamètre, et l'espace entre les deux tuyaux est destiné à être rempli d'eau chauffée, à haute pression, à 165-170°. Cette eau chaude fond le soufre, qui alors est évacué par le tube interne, à l'aide d'une pompe ou d'un siphon, construit sur le modèle des pompes mamouth. Malheureusement, cette idée vraiment géniale n'a pas donné les résultats auxquels on s'attendait. Il est vrai qu'on a réussi à évacuer, dans quelques endroits isolés, plusieurs centaines de tonnes de soufre liquide, mais l'énorme consommation de combustible et d'autres facteurs défavorables ont amené l'abandon complet du procédé Frash.

En Nouvelle-Calédonie, dans les îles de Tauna et de Vauna Lava, près de Sulphur Baie Port Résolu-

tion, une société française avait entrepris, il y a plusieurs années, l'exploitation de puissants dépôts de soufre, renfermant, en moyenne, 48-58 % de soufre. On ignore encore les résultats obtenus. On fonde aussi de grandes espérances sur un riche dépôt de soufre, récemment découvert au Vénézuela, dans le voisinage de Karupano, à 15 kilomètres de la côte. Il paraît que les minerais s'y trouvent à la surface, sur une étendue de 300 000 mètres carrés, et qu'ils ont une grande profondeur. On estime la teneur moyenne des minerais à 62 % de soufre.

Dans un autre ordre d'idées, le procédé Chance-Claus ne doit pas être négligé, comme compétiteur sérieux sur le marché du soufre. Ce procédé a pour but de régénérer le soufre que contiennent — jusqu'à 90 % — les résidus de la fabrication de la soude Leblanc. Si l'industrie de la soude n'avait pas subi une profonde révolution par l'introduction du procédé à l'ammoniaque et de l'électrolyse, l'extraction du soufre des résidus de la soude Leblanc aurait pu devenir bien dangereuse pour la production du soufre sicilien. L'Angleterre, à elle seule, aurait pu fournir près de 200 000 tonnes de soufre.

Le tableau suivant permet de se faire une image fidèle de la production, etc., du soufre, depuis 40 ans.

Année	Production totale	Sicile	Prix	Stock
1860	157 000	150 000	120,00	
1865	171 000	162 000	—	
1870	203 700	180 200	121,00	
1875	207 400	173 400	142,00	
1880	359 600	312 900	100,00	
1885	425 500	372 200	83,00	
1890	369 200	328 000	77,00	
1891	395 000	347 500	113,00	117 000
1892	418 535	374 300	95,00	175 000
1893	417 600	374 800	72,00	210 000
1894	405 000	328 000	62,50	198 000
1895	385 000	347 000	55,00	203 000
1896	426 000	396 700	75,00	222 000
1897	499 000	410 500	92,00	240 000
1898	488 000	447 000 (1)	92,00	238 000

(1) La production des pyrites dans le monde entier (à l'exclusion des pyrites cuprifères) avait atteint en 1897 le chiffre de 1 041 000 tonnes, représentant 470 000 tonnes de soufre. La consommation des pyrites aux Etats-Unis, de 8 000 tonnes en 1888, a été de 225 000 tonnes en 1890, et de 446 000 tonnes en 1898. La production d'acide sulfurique des Etats-Unis, qui antérieurement n'avait employé que du soufre, a été de 285 000 tonnes d'acide à 66 en 1880, de 510 000 tonnes en 1890, et de 1 000 000 tonnes en 1898. Dans cette production, 35 % ont été consommés par les raffineries de pétrole, et 53 % par les fabriques de superphosphates.

LA CULTURE
DE LA BETTERAVE EN RUSSIE

(*Russischer Handels-und Industrie Zeitung*).

Le nombre de fabriques de sucre de la campagne actuelle s'est accru de 3 %, sur l'année 1899-1900. Les terrains de culture de la betterave ont augmenté de 8,7 %. Les plantations ont eu fortement à souffrir, dans le courant de cette année-ci, des intempéries, et les dommages causés par les insectes et les maladies parasitaires ont détruit 6 633 dessiatines (1 dessiatine = 10 925 mètres carrés), contre 28 118 dessiatines en 1899. La totalité des terrains de culture a été, le 1er juillet de l'année courante, de 468 864 dessiatines, c'est-à-dire supérieure de 9,3 % sur l'année précédente.

De ce nombre, 52 % étaient en bon état, contre 48,1 % en 1899; 32,5 % étaient dans un état satisfaisant (32,8 %), 11,9 % étaient dans un état peu satisfaisant (15,2 %), et 3,6 étaient en mauvais état (4 %).

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROGRAMME DES PRIX

A décerner en 1901 (1).

ARTS CHIMIQUES. — TRAVAUX THÉORIQUES.

Théorie de la fabrication des rouges à l'alizarine. — Médaille d'argent pour un mémoire sur la théorie et la fabrication des rouges à l'alizarine par le procédé rapide *basé sur l'emploi des corps gras modifiés et rendus solubles.*

Synthèse de la cochenille. — Médaille d'honneur pour la production par synthèse des matières colorantes de la cochenille.

Carmin de cochenille. — Médaille d'honneur pour un travail théorique et pratique sur le carmin de cochenille.

On devra indiquer d'où provient l'infériorité des produits obtenus par les procédés décrits dans les traités de chimie, relativement à ceux que livre le commerce, et dire pour quelle cause la totalité de la matière colorante n'est pas transformée ou ne serait pas transformable en carmin.

Il s'agit donc de donner un procédé de préparation dont les produits puissent rivaliser, quant au prix et à la vivacité de la nuance, avec les meilleures marques du commerce ; puis d'expliquer théoriquement l'extraction partielle du colorant, ainsi que l'action réciproque des agents employés.

Matière colorante du coton. — Médaille d'honneur pour une étude sur la matière colorante du coton, son isolement et son identité ou sa non-identité avec la matière qui fonctionne comme mordant dans les tissus de coton écrus ou insuffisamment blanchis.

Composition des noirs d'aniline. — Médaille d'honneur pour un mémoire sur la différence de composition entre les noirs d'aniline verdissables et inverdissables.

Transformation du coton en oxycellulose. — Médaille d'honneur pour un travail sur les modifications physiques et chimiques que subit la fibre du coton par sa transformation en oxycellulose. Expliquer la détérioration produite par un passage alcalin ou par l'eau bouillante sur la fibre oxydée. Cette étude aurait pour but de

(1) Les mémoires, dessins, pièces justificatives et échantillons doivent être marqués d'une courte devise ou épigraphe choisie par l'auteur et adressés franco de port, avant le 15 février 1901, *au président de la Société industrielle de Mulhouse*, en même temps qu'un pli cacheté renfermant le nom exact et l'adresse du concurrent.

jeter un jour nouveau sur une question ayant pour point de départ les observations de M. Jeanmaire (*Bull. de la Soc. Ind.*, t. XLIII, p. 350).

Action du chlore sur la laine. — Médaille d'honneur pour un travail sur les modifications chimiques qu'éprouve la laine sous l'influence des hypochlorites et, en général, du chlore et de ses composés oxygénés.

Constitution des matières colorantes. — Médaille d'honneur, d'argent ou de bronze, suivant le mérite des travaux envoyés, pour des mémoires traitant de la constitution d'une des matières colorantes employées dans l'industrie des toiles peintes et non encore complètement étudiées.

Synthèse d'un colorant naturel. — Médaille d'honneur pour la synthèse de l'une des matières colorantes naturelles employées dans l'industrie.

Formation d'un produit organique. — Médaille d'honneur pour la théorie de la formation naturelle d'une substance quelconque du règne organique et sa reproduction par synthèse.

Mordants

Nouveau mordant ou colorant. — Médaille d'argent pour l'application comme mordant ou comme colorant de quelque métal non usuellement employé ou d'une modification nouvelle d'un des composés connus et employés dans l'industrie. Le composé devra être solide et l'application pratique.

Teinture ou mordançage par sels métalliques. — Médaille d'argent pour un travail sur la question suivante : « Quelles sont les dissolutions métalliques qui abandonnent par immersion leur base aux fibres textiles et qu'elles sont les conditions dans lesquelles ces teintures ou mordançages s'effectuent le mieux ? ».

Etude sur les mordants de fer. — Médaille d'honneur pour une étude sur les mordants de fer et le rôle qu'ils jouent dans la teinture suivant l'état d'oxydation et d'hydratation dans lequel ils se trouvent.

On sait que l'alizarine teint en violet roussâtre l'oxyde ferrique et l'on suppose que le mordant qui se prête le mieux à la teinture en violet est un oxyde ferroso-ferrique. D'autre part, Persoz a obtenu un très beau violet au moyen d'un mordant ferrique. Il s'agirait de déterminer :

1° Si le mordant généralement employé (pyrolignite de fer) donne lieu, effectivement, à un dépôt d'oxyde ferroso-ferrique sur la fibre ;

2° Dans quelles conditions l'oxyde ferrique est susceptible de donner un violet normal.

Couleurs

Noir d'aniline solide. — Médaille d'argent pour un noir d'aniline, ou un autre de même solidité, n'affaiblissant pas le tissu et supportant le contact de toutes les autres couleurs, notamment celles à l'albumine, sans nuire aux nuances, auxquelles on l'associera.

Le noir d'aniline à l'inconvénient d'être détruit par le contact de bien des couleurs, notamment par les couleurs à l'albumine, ou bien, s'il n'est pas détruit, le contact manque de netteté, ce qui nuit à l'apparence de la marchandise. Le noir d'aniline a aussi quelquefois une influence désastreuse sur certaines couleurs pendant le vaporisage. Ce sont tous ces inconvénients qu'il s'agit de surmonter. Le nouveau noir pourra avoir n'importe quelle composition, pourvu qu'il présente les qualités de solidité et d'intensité nécessaires, et qu'il puisse s'associer surtout aux couleurs à l'extrait de garance ou à l'alizarine artificielle, ainsi qu'aux couleurs à l'albumine.

Noir soluble et solide. — Médaille d'honneur pour un noir soluble dans un véhicule quelconque, pouvant servir en teinture, et résistant à l'action de la lumière et du savon autant que le noir d'aniline.

Bleu pour l'azurage des laines. — Médaille d'argent pour un bleu revenant à un prix qui en permette l'emploi, qui puisse servir à l'azurage des laines et résister à l'action du vaporisage et de la lumière.

Les bleus dérivés de l'indigo et additionnés d'une certaine quantité d'extrait de cochenille ammoniacale sont ceux généralement employés, mais ils donnent un bleu qui manque de fraîcheur.

Le bleu d'aniline conviendrait beaucoup sans sa grande fugacité à la lumière.

L'outremer a l'inconvénient d'être en partie détruit par l'acide sulfureux qui accompagne généralement la laine. Cette altération a surtout lieu pendant le vaporisage.

Enfin, le bleu de cobalt pourrait être employé avantageusement dans certains cas, si on parvenait à le livrer plus divisé et surtout moins dense que celui qu'on trouve dans le commerce,

Bleu analogue au bleu d'outremer. — Médaille d'honneur pour un bleu analogue au bleu d'outremer comme nuance et solidité, fixé sur tissus de coton par un procédé chimique, sans l'aide de l'albumine ou d'un autre épaississant produisant l'adhérence par coagulation.

Le procédé de fabrication de ce bleu sur tissus devra être pratique et bon marché pour permettre son emploi en industrie.

Jaune franc solide. — Médaille d'argent pour un jaune franc, se fixant à la manière de l'alizarine et possédant une solidité équivalente à celle de cette matière colorante.

Laque rouge. — Médaille d'honneur pour un rouge au tannin aussi vif que le rouge d'alizarine, composé d'une matière unique et susceptible d'acquérir, par un passage en émétique, une solidité au savon. — La laque ainsi formée devra offrir à même hauteur de ton une résistance à la lumière au moins égale à celle du bleu indigo cuvé.

Rouge ou rose à l'or. — Médaille d'honneur pour un rouge à l'or développé sur fibre textile. Les connaissances nouvelles dues à MM. Debray et Max Muller sur le pourpre de Cassius permettent de poser ce problème.

Pourpre bon teint. — Médaille d'honneur pour un pourpre bon teint donnant sur coton, soit au tannin, soit sur mordant, la nuance de la fuschine appliquée sur laine.

Succédané du campêche. — Médaille d'argent pour l'introduction dans le commerce d'une matière colorante pouvant remplacer la campêche dans ses différentes applications, et offrant sur celui-ci un avantage sérieux comme stabilité et solidité.

Le campêche à l'état d'extrait est souvent ajouté à des couleurs-vapeur pour en modifier les teintes. Son peu de stabilité donne lieu à de graves inconvénients lors de l'emploi de couleurs de cette nature.

Réserve sous couleurs vaporisées. — Médaille d'honneur pour une réserve sous couleurs vaporisées, spécialement applicable à la laine et se détachant par simple lavage à l'eau, autre que le sel d'étain, l'hyposulfite, les sulfites et le bisulfite.

Fixation des couleurs

Fixation des couleurs d'aniline. — Médaille d'argent pour une nouvelle méthode de fixation des couleurs d'aniline et qui permettrait de les obtenir à la fois aussi solides que par le procédé au tannin-émétique, et aussi résistantes à la lumière qu'elles le sont après le passage en sulfate de cuivre.

Colorants immédiats. — Médaille de bronze pour un moyen de faire résister les colorants immédiats au savon bouillant, ainsi qu'à l'action prolongée de l'eau.

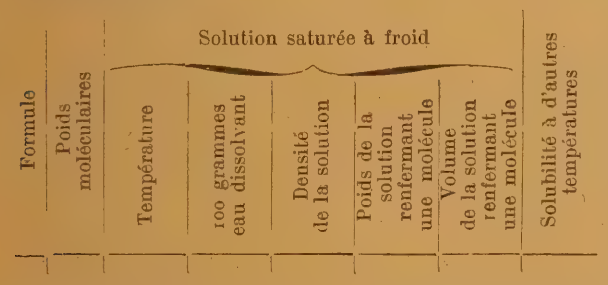
Impression de poudres métalliques. — Médaille d'argent pour l'impression au rouleau de poudres métalliques susceptibles de donner, avec ou sans cylindrage, l'éclat de l'or ou de l'argent, et de résister aux opérations de nettoyage des couleurs-vapeur imprimées en même temps que ces poudres.

Aréométrie

Densité des composés minéraux et organiques. — Médaille d'honneur et une somme de 500 à 1 000 fr., suivant le mérite, pour un manuel composé d'une série de tableaux indiquant la densité du plus grand nombre possible de composés minéraux et organiques, à l'état cristallisé et à l'état de solution saturée à froid.

La solubilité à d'autres températures trouvera une place accessoire dans le même travail.

Pour préciser cet énoncé, le tableau suivant indiquera le but à atteindre :



Formule	Poids moléculaires	Solution saturée à froid					Solubilité à d'autres températures
		Température	100 grammes eau dissolvant	Densité de la solution	Poids de la solution renfermant une molécule	Volume de la solution renfermant une molécule	

L'approximation demandée ne dépasse pas celle qui répond à des expériences techniques bien faites.

Les corps rares ou précieux pourront être exclus de ce travail, destiné spécialement aux branches suivantes : blanchiment, teinture et impression.

Drogues

Synthèse d'une gomme. — Médaille d'argent pour la synthèse d'un produit jouissant des propriétés essentielles de la gomme du Sénégal et son introduction dans le commerce à un prix qui en permette l'usage.

Succédané de l'albumine des œufs. — Médaille d'honneur et une somme de 1 000 francs pour une substance pouvant remplacer, dans l'industrie des toiles peintes, l'albumine sèche des œufs, et présentant une économie notable sur le prix de l'albumine.

Les matières colorées en poudre fine ou en pâte, telles que l'outremer ou les laques fixées au moyen de l'albumine sur les différents tissus, ont plus ou moins d'adhérence sur ces tissus, suivant le plus ou moins d'albumine sèche employée. Il faut donc que la substance devant remplacer l'albumine produise des couleurs au moins aussi solides que le fait l'albumine dans les meilleures circonstances. Les couleurs fixées avec le nouvel épaississant devront supporter les différents passages, tels que savons, etc., et résister aussi bien au frottement que les mêmes couleurs fixées à l'albumine, sans leur donner plus de raideur.

Albumine du Sang. — Médaille d'honneur et une somme de 1 000 francs pour une albumine du sang décolorée, et ne se colorant pas par le vaporisage.

L'albumine du sang est restée jusqu'ici le meilleur, le seul substitut réel de l'albumine des œufs, et si son emploi est limité à l'impression de certaines couleurs, cela est dû uniquement à sa coloration.

Une albumine du sang, suffisamment décolorée, pourrait donc remplacer le blanc d'œufs desséché dans toutes ses applications industrielles, mais il faudrait que cette albumine pût se vendre à un prix inférieur à celui de l'albumine d'œufs, qu'elle n'eût pas perdu la propriété de se dissoudre complètement dans l'eau froide et d'être coagulée par la chaleur, et qu'en dissolution elle présentât la même viscosité que l'albumine d'œufs.

Essai des drogues. — Médaille d'argent pour un manuel traitant de l'essai des drogues employées dans l'industrie de l'impression et de la teinture.

Blanchiment

Encre indélébile pour tissus. — Médaille d'argent pour une encre devant servir à marquer les tissus de coton destinés à être teints en fonds unis rouge puce et autres couleurs foncées. Cette encre doit encore rester apparente après avoir subi toutes les opérations que ces teintures exigent.

Les tissus introduits en Alsace, à charge de réexportation, sont marqués par la douane avec une encre composée de goudron, de noir de fumée et de plombagine. L'estampille ne peut être rendue visible après la teinture en uni des couleurs susmentionnées qu'en décolorant la partie du tissu sur laquelle la marque a été apposée (et qui nécessairement a dû être entourée d'un fil avant la teinture). Bien souvent il ne reste plus trace de l'estampille, et il résulte de ce fait de graves inconvénients pour le fabricant. Il s'agirait donc de trouver une encre qui non seulement résistât aux opérations du blanchiment, mais encore fît réserve sous les couleurs indiquées.

Enlèvement des taches de graisse minérale. — Médaille d'argent pour un procédé pratique permettant d'enlever dans les tissus les taches de graisses minérales provenant du tissage.

Ce procédé devra être d'une application générale et ne pas renchérir sensiblement le prix du blanchiment des tissus.

Les taches de graisses minérales ne sont qu'imparfaitement enlevées par les procédés habituels de blanchiment et reparaissent dans les opérations de teinture et d'impression. Le nettoyage à la main n'est pas considéré comme une solution de la question.

Emploi des résines dans le blanchiment du coton. — Médaille d'argent pour un mémoire sur l'emploi des résines dans le blanchiment des tissus de coton.

Le mémoire devra indiquer le rôle que joue la résine dans le lesssivage des tissus, les proportions dans lesquelles elle doit être employée, le meilleure mode de préparation du savon de résine, ainsi que les qualités de résine qui conviennent le mieux.

Blanchiment et coloration des diverses espèces de coton. — Médaille d'honneur pour un mémoire sur le rôle que jouent les diverses espèces de coton dans le blanchiment et la coloration des tissus.

Les tissus pour impression étaient autrefois formés uniquement des filés en Louisiane, en Jumel et en Géorgie longue soie. Aujourd'hui une grande partie des tissus se fait en cotons d'Amérique, de nature bien différente, et en cotons des Indes purs ou mélangés de cotons d'Amérique. Outre cela, soit par suite de la cherté des belles qualités, soit par suite du perfectionnement de l'outillage de nos filatures, on est arrivé à employer des classements inférieurs que l'on ne connaissait pas autrefois, et parmi lesquels, dans les années humides ou de gelées précoces, se trouvent des parties tachées ou décolorées, dont la fibre a déjà subi une altération préjudiciable. En un mot, la nature des filés destinés à la

fabrication des tissus a subi des modifications qui, pour l'impression, présentent de graves inconvénients.

Le mémoire devra indiquer la solidité relative des divers cotons, l'action qu'à sur eux le blanchiment, leurs affinités pour les mordants organiques et inorganiques, ainsi que celles qu'ils ont pour les matières colorantes.

Blanchiment et coloration des diverses espèces de laine.— Médaille d'honneur pour un mémoire sur le rôle que jouent les diverses espèces de laine dans le blanchiment et la coloration des tissus. — Indiquer quels sont les sortes qui opposent au blanchiment le plus de résistance tant au point de vue du dégraissage qu'à celui du blanchiment proprement dit, et examiner si, dans certains cas, la décoloration par l'acide sulfureux n'est pas supérieure à celle par l'eau oxygénée ou *vice versa*. — Déterminer, pour chaque espèce de laine, la rétrogradation provoquée par le vaporisage. — Enfin, examiner les capacités tinctoriales de chacune de ces laines et les comparer entre elles.

Le prix pourrait être accordé pour un travail complet sur l'une de ces questions prise isolément.

Blanchiment et coloration des diverses espèces de soie.— Médaille d'honneur pour un mémoire indiquant le rôle que jouent les différentes espèces de soie cultivées et sauvages dans le blanchiment, la teinture, l'impression et la charge.

Blanchiment à l'eau oxygénée. — Médaille d'argent pour un mémoire sur les préparations et les applications de l'eau oxygénée pour le blanchiment des fibres textiles.

Blanchiment de la laine et de la soie. — Médaille d'honneur pour une amélioration importante dans le blanchiment de la laine ou de la soie.

Le blanchiment des laines et de la soie est encore très incomplet : les opérations réitérées par lesquelles on passe les laines et la soie suffisent à peine à les dégraisser et à réduire leur matière colorante, sans toutefois la détruire. Les laines et les soies d'apparence blanche tiennent cette qualité bien plus de celle de la matière première que de l'effet du blanchiment.

Le procédé que nous exigeons devra réussir sur toutes les qualités de laines ou soies, sans adjonction de l'azurage complémentaire, avec lequel on imite un faux blanc. Il devra supporter un vaporisage d'une heure, ne pas nuire aux couleurs d'impression et ne pas affaiblir le tissu.

Manuels pratiques sur le blanchiment. — Médaille d'honneur, d'argent ou de bronze (selon le mérite respectif des ouvrages) pour les meilleurs manuels pratiques sur le blanchiment des tissus de coton, laine et coton, soie, chanvre, lin et autres textiles.

L'auteur devra décrire les meilleurs procédés pour le blanchiment de ces différents tissus, et donner une explication raisonnée des diverses opérations que le blanchiment nécessite. Il faudra surtout avoir égard aux tissus destinés à l'impression et aux conditions essentielles que l'imprimeur exige d'un bon blanchiment. Ce traité devra, en outre, renfermer la description des appareils et machines dont on fait usage dans le blanchiment.

Impression

Médaille d'honneur pour un alliage métallique ou une autre substance propre à servir pour racles de rouleaux, et qui réunisse à l'élasticité et à la dureté de l'acier la propriété de ne donner lieu à aucune action chimique en présence des couleurs acides ou chargées de certains sels métalliques.

Les couleurs chargées de sels de cuivre ou de sels de fer au maximum attaquent énergiquement les racles en acier, et les mettent promptement hors d'état de bien essuyer ; en même temps, la couleur se charge de fer, ce qui est souvent un grave inconvénient. D'autres fois l'attaque est beaucoup moins vive ; par exemple quand elle n'est due qu'à la présence dans la couleur d'un excès plus ou moins grand d'acide acétique, ou d'une autre substance douée de propriétés acides faibles. Dans ce cas, le fonctionnement de la racle n'est plus sensiblement entravé ; mais, lorsqu'il s'agit de certaines couleurs absolument incompatibles avec la plus légère trace de fer, le travail n'en est pas moins rendu impossible ; c'est ce qui a lieu spécialement pour les *rouges garance d'application*.

Les racles en composition, qu'on a tenté jusqu'à présent de substituer dans ces différents cas aux racles en acier, résistent suffisamment à ces actions dissolvantes, mais elles sont trop molles et manquent d'élasticité ; aussi s'usent-elles promptement par le frottement contre le rouleau gravé et contre les particules solides qui peuvent se trouver en suspension dans la couleur, d'où résultent des inconvénients encore plus graves que ceux que présentent les racles en acier.

Ce que nous demandons, ce sont des racles qui possèdent à la fois la résistance au travail mécanique des racles d'acier et la résistance aux actions chimiques des racles en composition.

Il y aurait lieu peut-être d'étudier l'influence que peuvent avoir sur les propriétés de l'acier les différentes substances que l'on peut y combiner en petites quantités, le tungstène par exemple.

Des essais ont déjà été faits avec le platine allié à une petite quantité d'iridium ; peut-être qu'en variant les proportions, on pourrait arriver à un meilleur résultat.

Rappelons aussi que, d'après Berzélius (1), une petite quantité de phosphore combiné au cuivre le rend si dur qu'on peut l'aiguiser et en faire des instruments tranchants ; Berzélius cite même un canif que Hedwig et Hjelm avaient fait faire avec cette combinaison.

Nouvelle brosse fournisseuse pour rouleaux. — Médaille d'argent pour une brosse fournisseuse pouvant avantageusement remplacer celles en crin ou en soie de porc actuellement employées. — Les inconvénients de ces brosses consistent dans le fait qu'elles abandonnent dans la couleur, pendant le travail, des soies qui se logent sous la racle et produisent des accidents d'impression connus sous le nom de traits de racles. — La brosse nouvelle devra ne pas rayer les rouleaux, ne pas s'attaquer au contact de couleurs acides ou alcalines, pénétrer dans la gravure pour la décrasser, se nettoyer facilement à l'eau tiède et son prix ne pas dépasser 100 francs. — L'emploi que l'on fait aujourd'hui du caoutchouc comme brosses de lavage permet d'espérer une solution dans cette voie.

Suppression des doubliers. — Médaille d'honneur pour un système permettant la suppression des doubliers dans l'impression avec une économie notable. Ce système devra avoir fonctionné pendant six mois dans un établissement d'Alsace.

L'inconvénient des divers systèmes qui reposent sur l'emploi d'un drap caoutchouté que l'on soumet à un lavage, puis à un séchage soit à l'air chaud, soit sur tambours de vapeur, consiste dans l'impossibilité d'éliminer l'eau interposée dans les fissures du caoutchouc. Sous la pression des rouleaux, cette eau d'interposition s'extravase dans le tissu que l'on imprime et y détermine le coulage des couleurs. Il s'agirait de trouver un enduit au

(1) Berzélius, 1re édition française, tome III, page 36.

caoutchouc qui fût à l'abri du fissurage, ou un coursier d'une autre nature, n'offrant pas cet inconvénient. — La solution de cette question permettrait à son auteur de concourir pour le prix Emile Dollfus.

Mandrin pour rouleaux de diamètres différents. — Médaille d'argent pour un mandrin s'adaptant facilement à des rouleaux de diamètres différents.

Nouvelle machine à imprimer au rouleau. — Médaille d'honneur pour une nouvelle machine à rouleaux permettant d'imprimer au moins huit couleurs à la fois et offrant des avantages sur celles employées jusqu'à ce jour.

L'impression avec un grand nombre de rouleaux prend tous les jours plus d'extension ; mais à côté d'une netteté d'impression, d'une exactitude de cadrage et d'un débit de travail que ne possédait encore aucune machine à imprimer, les machines à rouleaux actuelles, employant exclusivement la gravure en creux, présentent de graves inconvénients.

Les couleurs déposées sur l'étoffe par les premiers rouleaux, avec lesquels elle est en contact, s'écrasent en passant avec une forte pression sur les rouleaux suivants, et se réimpriment successivement sur les parties non gravées de ces rouleaux.

Non seulement ce laminage ternit les nuances et affaiblit beaucoup leur intensité, au point que, pour y parer, il faut recourir à des concentrations dispendieuses ; mais les couleurs ainsi réappliquées sur les rouleaux, étant incomplètement reprises par les contreracles, vont se mélanger avec les couleurs qui suivent et les souillent à mesure que le travail avance.

La suppression de ces inconvénients, dont la gravité augmente avec la cherté des couleurs-vapeur actuelles, serait un des plus beaux et des plus fructueux succès que la fabrication des toiles peintes pût attendre de la mécanique.

Dans ce but, on avait imaginé des machines à surface, dans lesquelles, soit tous les rouleaux, soit un certain nombre d'entre eux seulement, étaient gravés en relief.

Ordinairement ces rouleaux étaient en bois, et des clichés en métal y étaient fixés. Il est évident que de pareils rouleaux devaient facilement se déranger, et que cette gravure ne pouvaient s'appliquer qu'à des impressions très grossières.

Il s'agit donc, pour résoudre la question, de combiner une machine à rouleaux de telle sorte qu'elle soit exempte des inconvénients précités, et qu'elle donne une impression aussi parfaite que celle obtenue avec les machines actuelles à rouleaux gravés en creux.

Cette machine devra pouvoir imprimer au moins huit couleurs et avoir fonctionné dans la Haute-Alsace d'une manière régulière et continue pendant un an au moins.

Vaporisage

Mémoire sur le vaporisage. — Médaille d'honneur ou d'argent pour un mémoire traitant toutes les questions concernant le vaporisage des impressions sur coton, laine et soie.

Gravure

Perfectionnement dans la gravure des rouleaux. — Médaille d'honneur ou d'argent pour une amélioration notable faite dans la gravure des rouleaux.

Les concurrents devront indiquer un moyen nouveau d'exécution, produisant sur les méthodes actuelles un avantage notable sous le rapport de l'économie ou de la promptitude d'exécution.

Le choix d'une matière première d'un prix sensiblement moins élevé que le cuivre jaune ou rouge employé aujourd'hui, serait regardé comme satisfaisant à la question.

Les nouveaux procédés indiqués, quelle que soit leur nature, devront avoir reçu la sanction de la pratique.

Manuels pratiques sur la gravure. — Médaille d'honneur, d'argent ou de bronze (selon le mérite respectif des ouvrages) pour les meilleurs manuels pratiques sur l'un des objets suivants :

1° Gravure des rouleaux servant à l'impression.

Gravure en creux pour planche plate et rouleau.

Métaux employés, avec leur appréciation, cuivre, laiton, etc., etc.

Différents système de gravure, avec la description raisonnée des machines employées pour chacun.

Décalquage des dessins.

Gravure au burin.

Gravure à l'eau forte.

Machine à guillocher.

Machine pantographique.

Manière de graver les picotages, les fonds, les fondus, etc., pour chacun de ces systèmes.

2° Gravure des planches servant à l'impression.

Gravure en relief pour impression à la planche ou à la perrotine.

Principes de ce genre de gravure.

Mise sur bois, différents procédés.

Différentes espèces de bois employés ; qualités et défauts de chacune.

Outils employés ; leur appréciation.

Gravure en laiton pour picotages et contours.

Gravure à l'alliage fusible ; clichés ; machines à brûler ; différents systèmes ; leur appréciation.

Feutrage des planches.

Dans toutes ces opérations, indiquer, autant que possible, des recettes sûres et pratiques, des procédés éprouvés et consacrés par l'expérience, en justifiant l'utilité des méthodes suivies.

Electricité

Application de l'électricité à l'impression. — Médaille d'argent pour une application quelconque de l'électricité dans l'industrie du blanchiment, de la teinture et de l'impression.

Généralités

Nouveau procédé utile. — Médaille d'honneur, d'argent ou de bronze, pour la découverte ou l'induction d'un procédé utile à la fabrication des toiles peintes ou des produits chimiques.

LA FABRICATION DU CIMENT EN RUSSIE

(*Russischer Finaug-Auzeiger*).

A l'heure actuelle, la Russie possède 36 fabriques de ciment, dont une grande partie est située dans les différents gouvernements du royaume de Pologne. Dans 21 fabriques (pour les 16 autres on ne possède pas de données statistiques), on a produit, en 1899, 3 500 000 tonnes de ciment. La première fabrique avait été établie en 1856 et elle existe encore. La plupart des fabriques produisent du Ciment Portland artificiel et naturel, 4 font aussi du ciment romain, et le sable ciment n'est produit que dans une seule fabrique.

L'INDUSTRIE DU SUCRE

DE BETTERAVES EN ITALIE

(*Die Chemische Industrie*).

La culture de la betterave ayant donné, l'année dernière, des résultats éminemment favorables, un grand nombre de sociétés se sont formées, dans le but d'établir de nouvelles fabriques de sucre et d'étendre la culture de la betterave. C'est ainsi qu'on est en train de construire une fabrique à Ferrara, à Forli et à Lendinara, et qu'on va en établir encore une à Ferrara, pour la campagne prochaine. On agrandit considérablement, d'autre part, la fabrique ouverte à Bologne, l'automne dernier. Il paraît que cet établissement a consommé 600 000 tonnes de betteraves, et à l'avenir il pourra en employer le double, soit 1 200 000 tonnes.

En 1899. on a ouvert cinq nouvelles fabriques, dans le district de Bologne : deux à Pontelagoscuro, une à Codigore, une à Bazzano et une à Bologne. A l'heure actuelle, quatre usines sont en voie de construction, l'établissement d'une cinquième est décidé, de sorte que le district en question possèdera, l'année prochaine, dix fabriques, à côté desquelles il sera forcé de créer des raffineries, pour utiliser le sucre produit.

Toutes ces fabriques sont des entreprises italiennes, et le matériel mécanique est, pour la plus grande partie, d'origine allemande.

Le grand développement que vient de prendre la production du sucre de betterave, dans la partie septentrionale du pays, aura pour conséquence inévitable la perte de l'Italie pour les importations de sucre. Bien plus, on doit s'attendre même à voir l'Italie prendre place parmi les pays exportateurs, d'autant plus que le sol s'y prête admirablement à la culture de la betterave.

LES PIERRES LITHOGRAPHIQUES

EN ALLEMAGNE

(*Journal of the Society of Arts*)

C'est de Solenhofen, village de la Bavière, et de ses environs que provient la presque totalité des pierres lithographiques. Les pierres qui existent en France, près de Montpellier, ne peuvent aucunement soutenir la comparaison avec les pierres de Solenhofen. Suivant le consul Héber, de Nuremberg, la pierre lithographique ne serait qu'une pierre calcaire compacte et homogène, et les villages de Solenhofen, de Mœrnsheim et de Langenaltheim sont précisément situés au centre de terrains composés de pierres calcaires de cette nature. Il est vrai que, de temps en temps, on répand le bruit de la diminution des pierres de Solenhofen, mais ce bruit est sans aucun fondement. Il y en a encore pour 200 ans au moins. D'autre part, les nouvelles fréquentes de découvertes de pierres lithographiques dans d'autres pays sont le plus souvent fausses, ou bien les pierres trouvées, peu satisfaisantes, ne sont que d'un emploi fort restreint. A l'heure actuelle, les pierres lithographiques doivent être de qualité supérieure, pour pouvoir satisfaire aux besoins modernes. C'est pourquoi bien des variétés de pierres de Solenhofen ne se prêtent guère à la lithographie, et on en fait des matériaux de construction, des dalles, etc. Les pierres de Solenhofen ne se trouvent pas à une bien grande profondeur, et il suffit d'enlever la couche de terre et de sable rocailleux qui les recouvre, pour les mettre à nu.

Ce sont les pierres bleues ou grises qui sont les meilleures; elles sont plus dures et permettent d'obtenir plusieurs types. Elles supportent, de plus, le polissage sur les deux faces, et sont principalement destinées aux États-Unis. Les Allemands préfèrent les pierres à une face. Toutes les pierres indistinctement ne supportent pas le polissage sur les deux faces, car telle pierre, bonne d'un côté, a son côté opposé couvert de fentes, de crevasses, etc.

Les pierres lithographiques de Solenhofen sont dirigées vers Brême, Hambourg, Rotterdam et Anvers, et de là, elles sont envoyées dans toutes les parties du monde. On estime que la production annuelle de pierres lithographiques de Solenhofen atteint la somme de 3 000 000 de francs. L'Angleterre en prend un cinquième, l'Amérique en importe la sixième partie, et le reste est consommé par l'Allemagne et les autres pays.

LE SUCRE D'ERABLE

DANS LA PROVINCE DE QUÉBEC

La campagne sucrière dure de 10 à 15 jours, généralement entre le 10 mars et le 20 avril. C'est une période d'activité exceptionnelle et tous les membres de la famille y trouvent à s'occuper. Tous les fermiers à l'est de Québec sont plus ou moins fabricants de sucre, ils possèdent de 400 à 5 000 pieds d'érable et produisent de 1/4 de tonne à 7 tonnes de sucre. Chaque arbre produisant en moyenne 1 500 grammes de sucre.

Il est fort difficile d'établir d'une façon exacte la quantité de sucre obtenue dans la province.

Une grande partie de la sève est transformée non pas en sucre mais en sirops et consommée sous cette forme.

(*Rapport de l'agent commercial à Stanbridge*).

LE FER ET L'ACIER

EN NOUVELLE-ZÉLANDE

Le gouvernement de ce pays vient de publier les résultats obtenus par la Estève Steel C°. Les sables ferrugineux exploités par cette compagnie, lui ont fourni de la fonte renfermant 0,07 de silice, 0,01 de soufre, 0,03 de phosphore et 0,33 de manganèse, le titane a été très facilement éliminé; l'acier obtenu s'est montré d'excellente qualité, la totalité du métal que le sable contient est utilisée et sa conversion effectuée en 3 heures.

BIBLIOGRAPHIE

Leçons de chimie physique, professées à l'Université de Berlin par M. J. H. Van't Hoff, traduction par M. Corvisy. — 3ᵉ partie. *Relations entre les propriétés et la composition*, avec un portrait gravé de l'auteur. — Prix : 7 francs. — (Hermann, éditeur, 8, rue de la Sorbonne).

On doit être reconnaissant à M. Hermann, à qui l'on est déjà redevable de la publication des ouvrages de Duhem, d'avoir donné cette traduction des leçons de chimie physique de Van't Hoff. Nous avons annoncé lors de leur apparition les deux premières parties. Celle-ci termine l'ouvrage.

Son objet est l'étude des relations entre la composition et les propriétés des corps.

Dans la première partie l'auteur partant de la formule de Van der Waals

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

modification de la formule déduite des lois de Mariotte et Gay-Lussac : $PV = RT$ quand on passe des gaz parfaits aux vapeurs soumises à des pressions de plus en plus grandes, l'étudie dans ses rapports avec la loi d'Avogadro. Il montre que le rapport du volume critique théorique au volume critique vrai qui d'après l'équation de Van der Waals devrait être égal à 2,67 n'est nullement vérifié par les expériences d'Amagat, de Ramsay et Young, de Cailletet et Mathias qui donnent pour ce rapport un nombre voisin de 3,7. Il étudie ce rapport pour les différentes substances. Toute cette première partie est pour ainsi dire l'examen de la formule de Van der Waals quand on introduit pour les différents corps les valeurs critiques de la pression, du volume et de la température.

Toutes les propriétés physiques des corps sont ainsi passées en revue, point d'ébullition, chaleur latente de vaporisation, chaleurs spécifiques des gaz, solides et liquides, capillarité et tensions superficielles.

Cette première partie est la plus intéressante et la plus scientifique pour ainsi dire de ce volume.

La seconde partie est consacrée aux relations entre les propriétés chimiques et la composition des corps. Ici on arrive aux hypothèses et l'on n'est plus guidé comme dans la première partie par une formule théorique comme celle de Van der Waals pour l'interprétation des phénomènes.

L'explication des substances explosives semble bien tirée par les cheveux.

Dire que « chez le carbone quadrivalent, c'est essentiellement la liaison.

$$C \equiv C$$

qui produit la propriété explosive » puisque les corps

$$HC \equiv CH \quad \text{et} \quad AgC \equiv CAg$$

qui ont cette liaison sont instables, c'est aller un peu trop loin, et au fond ne donner aucune explication plausible.

Saigey qui donnait aux masses chimiques des volumes inégaux, par exemple au plomb un diamètre égal à 50 et à l'oxygène 1 représentait un oxyde de plomb par une masse plomb entouré d'une multitude de masses d'oxygène et les maintenant par attraction à sa surface, jusqu'à ce que les masses plomb et oxygène formant un oxyde fussent dans le rapport connu des équivalents. Or pour lui les corps étaient instables quand les masses multiples d'oxygène par exemple fixées par la masse, centre d'attraction, n'entouraient pas complètement celle-ci. Nous sommes loin de la manière actuelle d'interpréter les explosifs et le reste.

L'auteur étudie encore « l'influence exercée sur les éléments contenus dans un composé par l'introduction d'autres éléments » et « la formation de propriétés chimiques nouvelles par certains groupements d'atomes ».

L'ouvrage se termine par deux notes, l'une sur le volume critique, l'autre sur la densité réelle des composés chimiques et la relation de cette densité avec la composition et la structure.

Au pays du caoutchouc. Prix : 1 fr. 50. En dépôt : Alsace-Lorraine ; 7 Place-Neuve, Colmar. Angleterre : 165, Cambridge Street, Warwick Square, London, S. W. France : Librairie Bernard Tignol, 53 *bis*, quai des Grands-Augustins, Paris. A Colmar, ainsi qu'à Londres, on accepte en paiement les timbres de tous les pays.

Tel est le titre d'une brochure de 61 pages, avec trois phototypies, que notre compatriote, M. E. Ackermann, chargé de la direction du laboratoire de chimie de la commission d'assainissement de Para (Brésil-Nord), vient de publier à l'imprimerie Sutter, de Rixheim. On sait que, parmi les pays d'origine de ce produit naturel, devenu si important dans l'industrie et la science appliquée moderne, l'état de Para tient le premier rang, grâce aux immenses forêts d'*Hevea* qui couvrent les îles basses du fleuve des Amazones vers son embouchure.

M. E. Ackermann, qui habite depuis quelques temps cette région peu fréquentée des Européens et justement redoutée comme foyer permanent de fièvre jaune, a consacré les loisirs de ses fonctions à nous décrire le mode d'extraction de ce suc naturel, les modifications et perfectionnements à introduire dans sa préparation, les conditions économiques des ouvriers qui l'exploitent. Le chapitre qu'il leur consacre est particulièrement intéressant, car il nous révèle un état de choses peu connu en Europe et renferme des notions d'une grande importance pour les commerçants et industriels.

Enfin, notre auteur, dépassant le cadre de son travail, traite les questions si ardues de la composition, de l'origine des populations de ces régions, de l'immigration, de la résistance des différentes races aux causes de maladies. L'avenir même de ce pays le préoccupe et il se demande si sa richesse actuelle,

tenant exclusivement au caoutchouc, a des fondements solides.

Commerçants, industriels, naturalistes, ethnographes, sauront gré à M. Ackermann de les avoir introduits dans un milieu peu connu et d'être sorti des voies banales de la description aride, pour les faire pénétrer au cœur même d un des pays les plus intéressants à connaître pour notre Europe qui sera longtemps encore le plus grand consommateur de ce produit naturel.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE JANVIER 1901

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

Affections du nez et leurs rapports avec les maladies générales ; par le Prof. Seiffrt.

Anatomie pathologique :

Un cas d'épilepsie avec myoclonie avec examen histologique ; par les Drs Rossi et Gonzalès.

Pathologie interne :

Laryngite striduleuse congénitale d'origine thymique ; par Strjelbitsky. — Grube : Coma diabétique et recherches expérimentales.

Pathologie externe :

De la désinfection des mains ; par le Prof. Dœderlein. — Sokolow : Traitement opératoire de l'ascite par le procédé de Talma.

Gynécologie :

Dobrowolski : Des hémorrhagies puerpérales au moment de l'expulsion du placenta et post-puerpérales.

Sociétés savantes :

Sociétés de chirurgie, par le Dr M. Péraire.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE FÉVRIER 1901

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

Avis divers 18

L'industrie du camphre 19
Le camphre à Formose en 1899 20
L'iode au Japon 20
Production de l'alcool en Russie 21
Sur les émaux ; par M. C.-S. Tomes. 21
La production du thé dans l'Inde 22
Superficie 22
Production 23
Personnel. 23
Exportation et consommation 23
Prix. 23
L'industrie du sucre de betterave en Russie 24
L'exploitation de la gutta dons les Indes Néerlandaises 24
L'industrie chimique en Pologne 25
La production de mercure des Etats-Unis 25
Destruction par la dynamite. 25

Bibliographie. 26
Die garungs organismen in der theorie und praxis der Alkoholgarungs gewerbe ; par Alle Klöcker 26
La théorie des ions et l'électrolyse ; par Auguste Hollard, chef du laboratoire central de la Compagnie française des métaux. 26
Traité de chimie analytique qualitative suivi de tables systématiques pour l'analyse minérale ; par Louis Duparc, directeur des laboratoires d'analyse minérale à l'Université de Genève, et Emile Dégrange et Alfred Monnier, assistants. 26

Petites nouvelles 26
Société industrielle de Rouen, fondée en 1872, déclarée d'utilité pubtique en 1878. — Exposition des arts appliqués à la décoration des tissus ; le meuble ; la teinture ; le vêtement. — Programme général. 26
Annonces 27-32

L'INDUSTRIE DU CAMPHRE

(*Imperial Institute Journal*, VI, p. 320).

Depuis quelques années, la production du camphre et de l'huile de camphre a éveillé un intérêt considérable dû à la demande croissante de ces produits dans les arts, d'une part, et, de l'autre, aux restrictions apportées à la production de ces substances, restrictions qui ont été la conséquence immédiate de la cession au Japon de Formose avec ses immenses forêts de camphriers.

Bien qu'on continue à produire du camphre en Chine et au Japon, et qu'on ait commencé à cultiver le camphrier dans la Floride, c'est en réalité Formose qui fournit ce produit au monde entier. Tout au début, c'étaient les indigènes qui s'occupaient de la distillation, mais au XVIIIe siècle, le gouvernement chinois établit un monopole et infligea des peines barbares à ceux qui se rendaient coupables d'infractions En 1720, plus de deux cents personnes furent exécutées dans l'île à la suite de délits de ce genre et les aborigènes furent traités avec une telle rigueur qu'ils se révoltèrent, et finalement le droit de production fut reconnu libre, le gouvernement se réservant le droit d'acheter le camphre distillé dans l'île à un prix déterminé. Cet arrangement dura jusqu'à l'ouverture des ports désignés par les traités, lorsque les Européens refusèrent de reconnaître le monopole et commencèrent à faire directement le commerce avec les distillateurs indigènes. Ce procédé irrita les Mandarins, et des troubles graves s'ensuivirent entre les Chinois et les Européens. Finalement, le monopole fut complètement aboli en 1868.

Depuis ce moment, l'industrie du camphre a prospéré à Formose, étouffant peu à peu celle de la Chine et du Japon.

Comme conséquence naturelle de cette liberté de production, les forêts ont été exploitées d'une manière si imprévoyante que quelques années de plus auraient suffi à les épuiser. Les restrictions apportées à la production et qui ont été le trait le plus caractéristique de l'administration japonaise, se trouvent donc jusqu'à un certain point justifiées par l'état des forêts.

L'île est maintenant divisée en six districts de camphre placés chacun sous la surveillance d'un bureau de contrôle central qui accorde des licences et fixe le prix auquel l'administrateur achètera le camphre dans ce district. Le nombre des distilleries autorisées a été réduit à 1400 ; tandis qu'il y en avait autrefois, paraît-il, 4 000 en exploitation continuelle.

On envoie maintenant le camphre brut acheté par le gouvernement à l'usine centrale de Taipch où il est débarrassé par la pression de son huile, puis comprimé en pains et préparé pour l'exportation.

Grâce à ce raffinage préliminaire, le camphre paraît sur le marché mieux préparé qu'autrefois. On n'a pas l'intention jusqu'ici d'apporter de modifications à la méthode primitive de distillation, quoique celle-ci soit susceptible d'amélioration ainsi qu'on le verra dans la courte description qui suit.

On construit d'abord un four grossier avec de la terre glaise, de l'argile et des pierres, à une hauteur d'environ quatre pieds au-dessus du sol ; on y place une assez grande quantité de bois et sur ce bois un grand chaudron en fonte qu'un second récipient, muni d'un robinet, alimente d'eau constamment. Le chaudron est surmonté d'un baril cylindrique complètement rempli de petits morceaux de bois de camphrier. Un tube de bambou part de la partie supérieure du baril et aboutit à une boîte étanche, imperméable à l'air, employée comme récipient. Tout l'appareil est soigneusement luté avec de l'argile et, quand il est prêt, on allume le bois ; naturellement la vapeur du chaudron traverse le long tube de bambou et arrive dans le récipient.

Là, l'huile se sépare en une partie solide qui est le camphre et une partie liquide qui constitue l'huile de camphre brute. Cette dernière substance contient encore de 20 à 30 % de camphre ; autrefois on l'exportait en Europe dans cet état ; mais à présent on l'envoie au Japon où l'on extrait le camphre utilisable, et l'huile résiduelle seule est envoyée en Europe.

Il y a donc lieu de noter que l'huile de camphre qu'on trouve maintenant dans le commerce est d'une qualité bien inférieure à celle d'autrefois. La distillation se fait surtout à l'intérieur de l'île ; elle est constamment menacée d'interruption de la part des indigènes à demi-civilisés qui pillent aussi les caravanes se rendant à la côte.

La fréquence de ces déprédations pendant l'année 1899 explique suffisamment le prix élevé du produit qui a subi une augmentation de 100 % exactement depuis l'établissement du nouveau régime (*Schimmel's Report*, octobre 1900).

En plus des restrictions apportées à la production du camphre, le gouvernement japonais a aussi, pendant quelque temps, prohibé l'exportation du camphre dans l'espérance de hausser le prix et d'obtenir ainsi un certain revenu fixe de l'île.

Il est très douteux que cette politique réussisse. Pour la fabrication du celluloïd, qui exigeait autrefois une grande quantité de camphre, on emploie maintenant la naphtaline. De même, l'huile de camphre, qu'on emploie surtout pour parfumer les savons de ménage ordinaires, sera sans doute remplacée par d'autres huiles peu coûteuses, si le prix s'élève trop.

Il est intéressant de noter, en parlant de la hausse du camphre, que MM. Schimmel et Cie ont émis l'idée que l'Inde et Ceylan seraient des pays favorables à la culture du camphrier (*Berichte von Schimmel*, avril 1896) et ils font remarquer que les recherches de M. D. Hooper prouvent que le camphre peut être cultivé avec succès dans l'Inde.

Cet auteur a constaté que les feuilles d'un camphrier de la plantation du gouvernement Indien, à Ootacamund, donnaient, après distillation dans un courant de vapeur, une huile contenant 10 à 15 % de camphre, tandis qu'un second spécimen de feuilles récoltées à Naduvatam, sur les pentes du Nilgiris, donnait une huile plus riche renfermant environ 75 % de camphre.

Cette possibilité a également été favorablement envisagée par le Dr Watt (*Dict. Econ. Prod. India*, page 89). La création de plantations de camphriers serait d'un très bon rapport, ainsi que le démontrent clairement les statistiques suivantes basées sur le prix de vente tel qu'il a été fixé par le gouvernement japonais.

La consommation de camphre dans le monde entier est estimée à 10 400 000 livres par an ; avec la nouvelle administration, environ 5 200 000 livres seront fournies par Formose, pendant que le Japon exportera le tiers de la quantité totale, ce qui donne pour l'exportation une diminution de 3 640 000 livres sur l'année 1898.

D'après quelques articles parus dans le *Taiwain Nichi Shimpo*, publié à Formose, le prix de revient du camphre est de 26,67 yen le picul (à peu près 2 livres sterling, 14 shillings pour 133 livres) ; les dépenses d'administration se montent à 28 yen environ par picul et le prix de vente à Hong-Kong est de 70 yen le picul. Le gouvernement retire donc actuellement un bénéfice d'environ 30 shillings par picul, mais on espère faire hausser le prix de façon à obtenir par an un bénéfice total de 135 000 livres sterling sur la production totale de l'île.

LE CAMPHRE A FORMOSE EN 1899

(*Foreign Office Annual Series*, n° 2525.)

L'exportation du camphre et de l'huile de camphre s'est beaucoup développée, mais le commerce général du camphre a cessé d'exister depuis qu'on a créé un monopole.

La plantation de jeunes arbres destinés à combler les vides causés par l'épuisement se poursuit activement, grâce aux bureaux de contrôle du camphre du Gouvernement de Formose, qui se rend parfaitement compte de l'importance d'un article dont la possession lui assure une si grande supériorité sur le marché du camphre.

Une nouvelle raffinerie de l'Etat devait être, assure-t-on, ouverte en 1900, dont le rendement journalier serait de 8 000 livres environ. Ce qui a été raffiné jusqu'ici est, dit-on, de bonne qualité, mais paraît un peu trop riche en huile.

La première mesure prise a été d'accorder des licences aux personnes désirant s'occuper du commerce du camphre, et, malgré les difficultés soulevées, les distilleries ont été détruites et le trafic secret rigoureusement réprimé.

Les autorités ont également mis fin à la production de tout camphre en dehors des types reconnus.

On a établi six bureaux de contrôle du camphre dans l'île : à Taihoku, Shinchiku et Bioritsu au nord, et à Taichiu, Riukiho et Ratow dans les régions du centre et du sud.

Tous les bureaux de contrôle, excepté Ratow, achètent le camphre brut et l'huile de camphre, mais ce dernier bureau seul s'occupe de la production.

Tout le raffinage a lieu à Taihoku où la matière brute est transformée en camphre de deux qualités, puis cédée aux personnes qui ont signé des contrats pour la vente.

L'huile de camphre est emmagasinée à tous les bureaux et c'est là qu'on la livre aux soumissionnaires.

La quantité totale de camphre achetée aux producteurs munis de licences, ou manufacturé, a été de 20 437 quintaux (1) du 5 août 1899 au 31 mars 1900 et de 15 535 quintaux pour l'huile de camphre.

Les autorités ont désigné 26 soumissionnaires pour la vente du camphre par contrat.

L'adjudication a été accordée à une maison anglaise à laquelle on avait fourni en une seule fois plus de 700 000 catties (8 333 quintaux) de première et de seconde qualité.

Les adjudications d'huile de camphre ont été enlevées par des négociants japonais.

La production de camphre brut reste strictement limitée aux seules personnes munies de licences, et, en même temps, les bureaux de contrôle du camphre sont en rapports officiels avec la police du Gouvernement et avec les bureaux de districts qui leur accordent tout l'appui nécessaire.

Jusqu'ici le camphre de Formose perdait son bon renom sur les marchés étrangers par suite des méthodes imparfaites de production ; mais le monopole a mis fin à tous ces désavantages ; on s'est débarrassé des qualités inférieures et on a accordé une attention plus sérieuse aux qualités supérieures.

Nous en donnons comme preuve le tableau suivant, qui montre la quantité de camphre produite dans les trois qualités pendant les mois consécutifs d'août 1899 à mars 1900.

Les quantités sont en catties, 1 cattie équivaut à 1,3 livre environ.

Mois	Quantité		
	1re qualité	2e qualité	3e qualité
1899	Catties	Catties	Catties
Août	16 364	29 686	3 374
Septembre	38 404	50 892	15 635
Octobre	95 075	116 638	21 829
Novembre	156 722	103 856	21 807
Décembre	147 597	100 223	14 934
1900			
Janvier	171 165	88 218	14 250
Février	126 802	52 656	6 207
Mars	241 098	74 819	7 925

L'IODE AU JAPON

(*Chem. and Druggist.*)

Au commencement de l'année 1900, l'état du marché pour toutes les préparations iodées du Japon était au calme absolu, et, jusqu'à la fin de février, les cours étaient 3,80 yen par livre pour l'iodure de potassium, et 3,70 yen pour l'iode pur et 6,20 yen pour l'iodoforme.

(1) 1 quintal = 50 kilos environ.

Depuis, cependant, les cours ont monté de presque 60 centimes, soit 15 %, par suite de l'activité du marché tant à l'intérieur qu'à l'extérieur ; mais, au mois de mai, l'apparition de nouveaux arrivages de l'intérieur a causé une baisse de prix et les cours actuels sont 3,60 yen la livre pour l'iode pur. D'autre part, le prix de l'iodoforme a encore augmenté par suite des demandes actives du Gouvernement ; en ce moment le cours est généralement 6 yen.

Cependant, il ne faut pas oublier que l'iode fabriqué à l'étranger constitue un facteur avec lequel on doit compter sur le marché japonais, et, à la date où nous écrivons (16 août), l'iodure de potassium se vend 2,80 yen la livre, à des conditions stipulées, d'après lesquelles les acheteurs s'engagent à acheter tous les produits chimiques à l'agent du syndicat.

On a lieu de se féliciter cependant que les Japonais aient été ainsi mis à même d'acheter l'iode à meilleur compte aux importateurs étrangers tout en vendant une quantité considérable de leurs produits à eux sur les autres marchés étrangers. Le tableau ci-dessous montre les importations et exportations d'iode et de ses dérivés pour le Japon pendant la première moitié de l'année 1900.

L'exportation est estimée à environ 70 000 yen et l'importation à 81 500 yen, en prenant comme base de calcul 2,80 yen la livre pour l'iodure de potassium.

Les dépêches câblées d'Europe annoncent que le prix de l'iode et des préparations iodées s'est trouvé réduit de 6 %, de sorte qu'il est probable que le prix de l'iode du Japon peut être abaissé suffisamment pour permettre aux acheteurs européens de soutenir le marché japonais.

L'industrie de l'iode au Japon progresse d'année en année et il y a lieu de supposer qu'à une date peu éloignée la Convention Européenne sera obligée de renoncer en grande partie à influencer le marché japonais.

	Importation	Exportation
	Livres	Livres
Iodure de potassium	20 000	8 680
Iodoforme	3 028	300
Iode resublimé	900	»
Iode pure	»	10 300

PRODUCTION DE L'ALCOOL EN RUSSIE

(*Journal de Saint-Pétersbourg.*)

La production de l'alcool en Russie depuis le commencement de la campagne 1899-1900 jusqu'au 1er mai de cette année s'est élevée à 30 505 836 vedros (vedro = 2,7 imperial gallon) tandis qu'elle était de 26391 508 vedros pendant la période correspondante de la campagne 1898-99 et de 27 625 335 vedros pendant la période correspondante de 1897-98.

Le nombre des distilleries a augmenté de 122 ; il était de 1 207 en 1900, et de 1 085 l'année précédente.

SUR LES ÉMAUX

Par **M. C.-S. Tomes**

(*Journal of the Society of Arts, p. 734*)

On sait depuis longtemps que lorsqu'on veut donner à l'émail un aspect brillant et transparent, il faut le réduire à l'état de poudre fine et rejeter les portions plus légères, l'émail fondu étant d'autant plus brillant que la poudre est plus dense. Mais ce fait n'est connu que d'une manière empirique, et on n'est pas parvenu à l'expliquer, bien qu'il ne manque pas d'hypothèses plus ou moins heureuses. C'est dans le but de me rendre compte de ce qui se passe réellement, que j'ai fait dernièrement une série d'essais qui semblent jeter un jour nouveau sur la question. Tout d'abord, j'avais pris un fondant ordinaire, transparent, à point de fusion élevé, et, après l'avoir pulvérisé dans un mortier d'agate, et lavé une partie de la poudre obtenue, je l'ai appliqué sur une pièce d'or. La portion non lavée constituait une pellicule fondue bien trouble qui, vue au microscope, révélait une infinité de minimes bulles d'air. C'est précisément à ces bulles d'air qu'était due l'opacité de l'émail obtenu, tandis qu'il était impossible d'y constater la présence d'un corps opaque solide, et, de plus, l'espace entre les bulles n'était point opalescent. La portion lavée, au contraire, avait fourni une pellicule parfaitement transparente et incolore qui, examinée également au microscope, ne contenait qu'un nombre restreint de grosses bulles d'air. Il semble donc que l'aspect trouble et nuageux d'un émail est causé par la présence, dans toute sa masse, de bulles d'air extrêmement petites, et non à l'opacité plus ou moins grande de la matière première elle-même. Une série d'essais m'ayant toujours donné les mêmes résultats, je m'étais proposé de déterminer la cause de la formation des bulles d'air. A ce sujet, j'ai consulté l'excellent ouvrage de M. Tunynghame (1) et cet auteur s'exprime de la manière suivante : « Je crois que le flux, fondu sur métal, devient opaque parce qu'une portion de la matière colorante se sépare et que l'émail se décompose partiellement, par l'action de l'acide carbonique sur les alcalis. Les carbonates alcalins ainsi formés se décomposent à leur tour, à chaud, sous l'action de la silice, et l'acide carbonique mis en liberté forme des bulles gazeuses. »

Au point de vue chimique, cette explication ne m'a guère paru probable, et, pour en avoir le cœur net, j'avais fait quelques essais. Un petit fragment d'émail très trouble a été rapidement broyé dans quelques gouttes d'eau, l'émulsion à été filtrée, et la liqueur filtrée, traitée par l'eau de chaux, n'avait donné naissance à aucun précipité. Il est donc assez certain que les bulles ne renfermaient pas de gaz carbonique libre. D'autre part, un fragment d'émail transparent, pulvérisé, desséché et pesé, a été frotté pendant quelque temps, dans de l'eau distillée et y a été abandonné pendant quatre heures. Retiré de l'eau et desséché, il a été pesé, ce qui avait permis de constater qu'il

(1) *Art Enamelling upon Metals.*

n'avait subi qu'une perte de poids tout à fait insignifiante. Un autre fragment a été pesé, après avoir été grossièrement pulvérisé ; il a été alors réduit en poudre très fine et soumis à un lavage parfait. Le résidu, recueilli sur un filtre taré, a été lavé, desséché et pesé. D'un autre côté, la poudre impalpable entraînée par les eaux de lavage a été également pesée, et la somme des deux pesées représentait exactement la quantité de matière employée.

Mais on ne peut pas concevoir qu'une modification d'ordre chimique ait eu lieu, sans qu'elle fût accompagnée d'une perte ou d'un gain de poids. S'il y avait absorption d'acide carbonique, il devrait y avoir gain de poids ; s'il y avait dissolution de matières solubles, on devrait constater une perte de poids. De plus, l'examen microscopique de la poudre grossière et de la poudre impalpable ne fait voir aucune différence de structure, les deux poudres étant entièrement constituées par des particules angulaires transparentes. Une nouvelle portion d'émail pulvérisé a été mise en digestion, pendant plusieurs heures, dans une solution aqueuse saturée d'acide carbonique ; elle n'y avait subi aucun changement.

Il est donc permis de conclure que la fusion des émaux n'est accompagnée d'aucun phénomène chimique et que l'opacité est simplement due à la présence de bulles d'air, retenues par une cause d'ordre mécanique. Je dois dire cependant que j'avais constaté, dans un seul cas, une augmentation de poids. Mais il s'agissait d'un émail boraté, et il est clair que le sel anhydre s'était hydraté, ce qui explique suffisamment l'augmentation de poids constatée.

Il en résulte qu'il faut réduire le flux à l'état de poudre fine et l'appliquer en couches minces. De cette manière, la majeure partie de l'air est à même de s'échapper, avant que la surface ne devienne brillante, et on obtient une pellicule parfaitement transparente.

LA PRODUCTION DU THÉ DANS L'INDE

(*Imperial Institute Journal.*)

Le rapport statistique récemment fait par le Directeur général des statistiques, M. J. E. O. Conor, contient les intéressantes informations suivantes, relativement à l'accroissement considérable dans la production du thé, aux Indes, durant les quinze dernières années.

Superficie. — La superficie de l'Inde où l'on cultivait le thé comprenait, à la fin de 1899, plus de 516 732 acres, dont les deux tiers environ (61,1 %) dans les vallées du Bramahputra et du Surma ; lesquelles représentent à peu près 331 151 acres, soit 198 673 dans l'Assam (vallée de Bramahputra) et 132 478 acres dans le Cachar et le Sylhet (vallée du Surma). Comme superficie de culture, le Bengale vient ensuite, la superficie cultivée pour le thé étant de 132 923 acres, soit 25,7 % du total, comme dans la vallée de Surma. La production du thé est donc limitée aux provinces d'Assam et du Bengale jusqu'à concurrence des neuf dixièmes de la superficie totale. L'autre dixième se répartit entre le Nord et le Sud de l'Inde.

Les principales localités de chaque province où pousse le thé sont les suivantes :

Dans l'Assam	Acres
Vallée du Surma.	
Cachar	60 542
Sylhet	71 936
Vallée du Bramahputra.	
Sibságar	76 797
Lakhimpur	63 444
Darrang	41 469
Nouvgong	12 520
Rámrúp	3 818
Dans le Bengale.	
Darjaling	50 673
Jalpaiguri	74 121
Chittagong	4 663
Banchi et Hazaribagh	3 366

Dans les provinces du Nord-Ouest	Acres
Kamaun	2 846
Dehra Dún	5 008
Dans le Penjab.	
Hangra	10 135
Dans l'Inde du Sud.	
Nilgiris	7 321
Malabar	2 398
Travamore	23 103

Il y a une petite culture de 1 370 acres dans la Birmanie Supérieure, mais dans cette province la feuille produite n'est pas transformée en thé, les Birmans la confisent pour la manger. Aussi la superficie et la production de cette province doivent-elles être laissées de côté. Il y a aussi quelques petites étendues de terrain où croît le thé, dans le Goalpara, le Khasi et les collines Jaintia, la région des collines de Chittagoug, de Simla et de Cochin.

La culture du thé dans l'Inde a été principalement limitée à des régions où la pluie tombe abondamment et où un climat égal et humide permet plusieurs récoltes de feuilles puisqu'il y a plusieurs pousses. Daus les vallées du Bramahputra et du Surma, la production est de 448 livres par acre, et dans le Bengale elle est d'environ 406 livres. Dans le Jalpairui (*Duars*) la production est de 533 livres et dans le Darjecling de 281 livres. Dans le Travancose on l'évalue à 644 livres par acre, mais cet exemple doit être considéré sous toutes réserves. Dans les provinces du Nord-Ouest, le rendement est de 297 livres par acre. Partout ailleurs la production est de beaucoup inférieure.

La superficie de terrain utilisée à la culture du thé s'est accrue d'année en année, sans aucune arrêt durant les quinze années comprises dans les statistiques en question. En 1885, la superficie était d'environ 284 000 acres ; en 1899 elle était montée à 516 732 acres ; l'accroissement représentant 82 %.

L'augmentation moyenne des cinq dernières années (23 241 *acres*) était donc bien plus importante que

l'augmentation moyenne (13 365 *acres*) des cinq années précédentes.

Les plantations varient beaucoup en étendue. Dans l'Assam, où l'industrie est en partie exploitée par des Européens possesseurs de gros capitaux, où la fusion des propriétés se trouve en progrès depuis quelques années, en vue d'économiser la main d'œuvre, et où la plupart des plantations sont contigues à de vastes terrains encore vierges, la superficie d'une plantation atteint souvent jusqu'à 1 266 acres, Dans le Bengale, une plantation occupe une superficie de 727 acres; par contre, dans les provinces du Nord-Ouest, elle descend à 119 acres, tandis que dans le Penjab où les indigènes ne cultivent presque que le thé (*vallée du Hangra*), une plantation ne comprend guère plus de 4 acres. Dans la province de Madras, la moyenne est de 86 acres.

Production. — La quantité de thé produit a augmenté, durant les quinze dernières années, en plus grande proportion que la superficie de terrain cultivé, car, pendant que la superficie augmentait de 82 °/o, l'augmentation dans la production était de 161 °/o. En 1899, dans l'Assam, où la saison fut favorable pour la plupart des districts, la production s'est accrue de plus de 18 millions de livres, et dans le Bengale, de plus de 4 millions.

En représentant par 100 la superficie et la production respectives en 1885, l'accroissement par rapport à cette année est établi ci dessous pour chaque année; le tableau indique également l'accroissement d'une année sur la précédente.

Années	Superficie	Quantités produites	Accroissement annuel en livres
1885	100	100	10 899 835
1886	105	115	9 826 270
1887	110	129	7 540 462
1888	114	139	7 250 331
1889	117	149	4 993 531
1890	121	156	11 831 496
1891	127	173	1 873 628
1892	132	170	10 253 626
1893	139	145	2 465 144
1894	141	188	8 694 783
1895	146	200	
1896	152	219	13 018 227
1897	165	215	2 643 846
1898	177	228	9 296 746
1899	182	261	23 445 966

Personnel. — Le nombre des personnes employées dans l'industrie du thé, en 1899, est estimé à 558 001 (*personnel fixe*) et à 96 615 (*personnel auxiliaire*), soit ensemble à peu près 654 616 personnes, ce qui représente environ 1,27 personne par acre de culture.

Exportation et Consommation. — Le thé produit dans l'Inde est principalement exporté dans le Royaume-Uni, dans la proportion de 97 °/o de la production totale. Le tableau suivant donne un aperçu approximatif de la quantité de thé consommé dans l'Inde.

Ces chiffres représentant la moyenne des cinq dernières années :

Thé Indien	produit	160 643 992
	exporté	155 474 416
	consommé dans l'Inde.	5 169 579
Thé étranger	importé	6 210 615
	ré-exporté	3 487 730
	consommé dans l'Inde.	2 722 985

Ainsi, près de 8 millions de livres de thé en moyenne ont été consommées dans l'Inde, dont 5,17 millions de thé indien et 2,72 millions de thé étranger, la plus grande partie de ce dernier venant de Chine, une quantité assez considérable venant aussi de Ceylan. Chaque année, l'Angleterre prend plus d'un million de livres de thé pour son armée; les Européens en consomment une bien plus grande quantité. Les Indiens habitant les villes importantes boivent également du thé.

On trouvera. ci-dessous un tableau des marchés où se vend le thé indien avec les quantités (*en livres*) exportées dans chaque pays pendant les cinq dernières années :

	1895-96	1896-97	1897-98	1898-99	1899-1900
Par Mer :					
Royaume-Uni	123 947 365	135 456 884	137 655 857	154 161 492	154 161 492
Australie	6 774 652	6 155 895	6 792 654	6 306 135	8 362 797
États-Unis et Canada	989 065	1 607 731	1 523 236	2 457 880	4 677 797
Perse	3 188 099	1 993 823	1 464 394	3 456 791	1 953 900
Russie	486 255	457 634	689 271	500 889	467 451
Par Voie de Terre :					
Kaboul, Kashmir et autres pays sur la frontière du Nord-Ouest	1 195 264	1 499 120	868 560	1 042 160	2 100 560
Autres contrées	6 048	13 664	18 144	23 268	25 312

Prix. — La valeur du thé à Calcutta est très variable. En représentant par 100 le prix du thé en mars 1873, nous voyons que jusqu'en 1885 le prix était bien au-dessus de ce chiffre, et variait de 110 à 148. Durant cette année, et coïncidant avec la baisse de change et de tous les prix de vente, la moyenne tombe à 90 et reste sensiblement à ce niveau pendant les années suivantes jusqu'en 1895, époque à laquelle une augmentation assez sensible se fait sentir. Mais en 1897, une baisse nouvelle se produit et se maintient depuis, conséquence forcée de l'accroissement très rapide de la production de l'Inde et de Ceylan.

L'INDUSTRIE
DU SUCRE DE BETTERAVE
EN RUSSIE

(*Foreign Office Annal Series*, N° 2522).

En redressant certains chiffres erronés publiés par la presse sur les conditions de la culture de la betterave en Russie, le *Journal de Saint-Pétersbourg* dit que, d'après les statistiques officielles, la superficie plantée en betterave atteignait, le 1er juillet 1900, 488 864 dessiatines (la dessiatine équivaut à 2,7 acres), accusant ainsi une augmentation de 93 % sur la superficie cultivée à la même date en 1899, laquelle ne représentait que 447 365 dessiatines. L'état de la récolte était considéré comme très satisfaisant sur 52 % de la superficie, contre 48,1 % en 1899, et comme satisfaisant sur 32,5 % de la superficie contre 32,8 % en 1899.

Donc, à tous les points de vue, l'année 1900 est de beaucoup plus satisfaisante que la précédente, pour l'industrie de la betterave.

L'EXPLOITATION DE LA GUTTA
DANS LES INDES NÉERLANDAISES

(*Bd of Trade J.*).

Les demandes continuelles de caoutchouc ont attiré l'attention sur les avantages que l'on trouverait à cultiver la gutta, un des produits les plus importants de Java et de plusieurs des îles voisines.

Le *Straits Budget* du 23 août 1900 dit que l'on s'attend à des commandes beaucoup plus élevées quand le projet d'un autre câble, actuellement à l'étude, sera exécuté. Il est dès à présent prouvé que les arbres à gutta, qui poussent à l'état sauvage, ne pourront répondre aux commandes nouvelles, lesquelles dépasseront de beaucoup l'approvisionnement actuel, à moins que l'on ne fasse de suite d'imporantes plantations de guttas, de manière que les futurs besoins du commerce n'en souffrent pas. Les feuilles de gutta sont récoltées librement, de manière à augmenter la vente de cet article sur les marchés. L'extraction de la gomme des feuilles fraîches de gutta est, par conséquent, devenue une industrie importante.

Une société (1) se propose d'acheter et d'exploiter une usine de gutta à Milliouw, sur la rivière Rapnas, dans l'ouest de la possession Hollandaise (Bornéo). Cette usine est montée pour l'extraction de la gutta des feuilles fraîches, d'après un procédé d'invention française. Elle a coûté 36 000 guilders et l'on pense qu'au début, le fonds de roulement ne dépassera pas 50 000 guilders.

(1) On vient de constituer à Batavia, sous le titre de *Borneo Gutta Percha Company*, une société au capital de 500 000 guilders.

L'INDUSTRIE CHIMIQUE EN POLOGNE

(*Chemical Trade Journal.*)

L'année 1899 n'a nullement été favorable à l'industrie chimique. Il y a eu notable surproduction, peu de demandes et baisse des prix. L'acide nitrique et l'acide chlorhydrique se sont vendus à des prix bien inférieurs à ceux de 1898; l'acide sulfurique s'est maintenu à la suite de la formation d'un syndicat. Pour d'autres articles, la concurrence est acharnée.

Dans le cercle de Varsovie, il existe 46 fabriques de sucre de betteraves, 3 de celles-ci ont été créées en 1899. La culture de la betterave occupe 128 678 acres, elle en occupait 115 931 en 1898. L'augmentation de la superficie des terres consacrées à cette culture a donc été de 1 274 acres; l'augmentation, de 1897 à 1898, avait été de 7 126 acres.

La récolte de betteraves de 1899 a été mauvaise, surtout en Podolie et en Wolhynie. Les betteraves étaient saturées d'eau et contenaient très peu de sucre. A la fin de la récolte on a reconnu qu'entre Pniewo et Wlozlawsk, Gostynia et Leutschiza, région où se trouvent les plus grandes cultures, le rendement moyen de l'acre avait été de 6 à 7 quintaux inférieur à celui de 1898, indépendamment de la mauvaise qualité des racines.

Les 46 sucreries se répartissent comme suit entre les divers gouvernements :

Varsovie 20; Kalisch 3; Kjelzy 2; Lomsha 2; Ljublin 10; Petrokow 2; Plozk 9; Radom 2 et Sjedlez 1. Dans le gouvernement de Suwalki et les provinces lithuaniennes il n'en existe pas.

L'emploi des engrais chimiques devient toujours plus général, même chez les petits propriétaires et les paysans. On en vend quatre espèces : les superphosphates, la Kaïnite, les scories Thomas et le salpêtre ; les superphosphates sont fabriqués dans le pays même, les autres engrais viennent d'Allemagne. En 1899, les prix oscillaient entre 7 et 8,5 kopeks pour 100 livres russes à 1 % d'acide phosphorique soluble. Cela correspond à une majoration de 15 % sur les prix de 1898.

Le prix du ciment a passablement baissé vers la fin de 1899, la tonne de 10 pouds a passé de 3 à 2,60 roubles. Depuis 1897, on a construit 6 nouvelles fabriques de ciment, aussi y a-t-il surproduction.

La production totale des 10 fabriques polonaises est de 1 600 000 tonnes de 10 pouds et l'on n'en emploie guère que 1 000 000, soit 62 %. Il se passera, du reste, bien des années avant que l'emploi du ciment se généralise autant qu'en Allemagne, par exemple. Au commencement de l'année courante, les prix ont encore baissé de 20 kop., aussi les fabriques tendent-elles à se syndiquer. On compte, pour 1900, sur une forte exportation en Allemagne; cette exportation s'accroît depuis 1898.

Le congrès des producteurs de sel, à Saint-Pétersbourg, en 1898, avait demandé au gouvernement d'abaisser les tarifs pour le sel, mais ce que l'on a obtenu a été trop peu de chose pour faire baisser les prix.

L'exploitation du soufre, dans le gouvernement de Kjelzy, n'a pas fait de progrès en 1899 ; néanmoins on signale que quelques nouvelles fabriques polonaises de produits chimiques s'entendront pour créer une société d'exploitation.

Le prix du zinc a subi une forte hausse à la suite de la demande considérable sur le marché russe. Les usines polonaises en ont fourni 400 000 pouds, contre 346 000 en 1898. La quantité de calamine produite a été de 2 100 000 pouds.

LA PRODUCTION DE MERCURE DES ETATS-UNIS

(*Chemiker Zeitung.*)

Les Etats-Unis ont produit, en 1899, d'après le bulletin officiel du « U. S. Geological Survey », 30 454 bouteilles de mercure (à 76 1/2 livres chacune) valant 1 452 745 dollars. La production de 1898 avait été de 31 092 bouteilles valant 1 188 627 dollars Tandis que la production a baissé de 838 bouteilles, sa valeur a augmenté de 264 118 dollars. Cela s'explique par la hausse continuelle de la dernière année. En janvier, à San-Francisco, on payait le mercure 42 dollars la bouteille, pour la consommation locale, et 37,50 dol. pour l'exportation ; à la fin de l'année ces prix étaient montés à 51,50 dol. Ce sont les prix les plus élevés qu'on ait atteints depuis 1890.

Pendant ces vingt dernières années, tout le mercure des Etats-Unis provenait des mines californiennes exclusivement — en 1887, seulement, l'Orégon en avait fourni 65 bouteilles ; — l'année dernière l'Etat du Texas a contribué à la production pour 1 000 bouteilles. Ce nouveau district minier, auquel on a donné le nom de « Terlingua quicksilver mining district », se trouve à environ 68 milles au sud-ouest de la station de Marathon, sur le Southern Pacific Railroad, dans le comté de Brewster. Il s'étend, autant qu'on peut le savoir, sur 8 milles carrés. Le minerai qu'on y trouve est surtout le cinabre ; on trouve aussi du mercure natif, surtout dans le filon Mac Kinley, du chlorure et de l'oxychlorure de mercure. M. H. W. Turner a proposé pour ce dernier minéral, jusque là encore inconnu, le nom de « terlingualite ». C'est ce savant qui, sous les auspices du « Geological Survey » a exploré ces mines. Le cinatre est ordinairement cristallin ; on le rencontre sous deux formes : en granules séparés et en petits cristaux brillants rhomboèdriques. On le trouve aussi en filons de minéral amorphe.

D'après M. Turner, on doit admettre que les filons de cinabre s'enfoncent jusqu'à une grande profondeur ; le banc calcaire où on le rencontre est épais de 1 000 pieds environ et le cinabre doit provenir d'une formation inférieure à ce banc. L'extraction est malheureusement rendue difficile par le manque de bois, d'eau, de travailleurs et de routes.

En ce qui concerne les 29 454 bouteilles fournies par la Californie, les mines de New-Almaden en ont produit 4435, New-Idria 4 780, Redington 882, Sulphur Bank 336, Great Western 1 545, Napa 5 850, Great-Eastern 2 119, Mirabel 543, Aetna 3 800, Altoona 3076 et Abbott 500.

La production totale de la Californie, au cours des 50 dernières années, a été de 1 831 022 bouteilles, soit, en moyenne, 36 620 bouteilles par an. Les mines de New-Almaden ont produit plus de la moitié de cette quantité. La hausse a eu pour résultat de réveiller l'activité des mines ; on a rouvert d'anciennes exploitations abandonnées ; on a créé de nouvelles sociétés pour exploiter des gisements en divers points de l'Etat. Tout s'accorde pour faire prévoir une augmentation de la production au cours de cette année.

On a exporté, en 1899, 16 517 bouteilles (609 586 dol.) contre 12 830 (440 587 dol.) en 1898, et 13 173 (394 549 dol.) en 1897.

DESTRUCTION PAR LA DYNAMITE

(*Science and Art of Mining*)

Récemment les Boers de l'Afrique du Sud avaient voulu détruire un tunnel de chemin de fer, en faisant partir, des deux côtés à la fois, deux locomotives lourdement chargées de dynamite. Arrivées au milieu du tunnel, les locomotives étaient entrées en collision, une effroyable explosion s'était produite, et les machines furent complètement détruites, mais les dégâts du tunnel, relativement faibles, avaient pu être rapidement réparés.

Suivant un rapport du directeur des mines du gouvernement de Prétoria et des mines de Johannesburg, toutes les mines du Witwatersrand pourraient être détruites par la dynamite, en deux jours. Cette menace ne doit pas être prise à la lettre. La destruction promise aurait pu tout au plus atteindre le matériel mécanique et les bâtiments, et causer quelques dégâts locaux, ce qui aurait certainement amené un arrêt momentané des travaux, mais n'aurait nullement anéanti les mines d'or du Witwatersrand.

Je ne veux pas discuter le côté moral de cette application de la dynamite ; je me bornerai à montrer que la destruction par la dynamite n'est pas aussi facile à réaliser qu'on se l'imagine généralement. J'en trouve la preuve dans les exploits des anarchistes, des fénians, des grévistes et même dans le cas du tunnel dont il est question plus haut. Il est vrai que lorsque l'ébranlement, déterminé par une explosion de dynamite, se communique à un grand volume d'air, il peut causer des dégâts immenses. Mais lorsqu'il rencontre immédiatement un obstacle, un ouvrage en maçonnerie ou un rocher, sa force, entrant en jeu trop brusquement, s'épuise par le travail moléculaire de la destruction localisée. C'est ainsi que de la dynamite, placée sous un monument, n'a produit qu'un grand trou à la base et pulvérisé les pierres subjacentes, sans causer de dégâts plus profonds. Dans un autre cas, l'attentat étant dirigé contre les murs d'un édifice public, la maçonnerie de la base seule a été atteinte, sans que le mur proprement dit ait souffert.

BIBLIOGRAPHIE

Die garungs organismen in der theorie und praxis der Alkoholgarungs gewerbe, par ALLE KLÖCKER. — 1 vol. Max Waag, éditeur, Stuttgart.

La réputation du professeur Hansen et de son laboratoire de Carlsberg est universelle; ses méthodes sont suivies dans le monde entier; mais le nombre des personnes qui peuvent être accueillies à Carlsberg est restreint, et, en outre, il ne s'y fait aucun enseignement oral proprement dit.

M. Klöcher, assistant de Hansen, a voulu faire profiter tous les intéressés des méthodes et des découvertes du grand savant, et son livre sera lu avec beaucoup de profit par tous ceux qui possèdent un laboratoire, ou qui désirent en organiser au point de vue de la distillerie, de la brasserie, du cidre et de la vinification.

Après un historique très rapide sur le développement de nos connaissances relatives aux organismes de la fermentation, nous trouvons un chapitre détaillé, consacré à l'installation d'un laboratoire de bactériologie appliquée, aux méthodes de culture et de recherche. C'est là une partie essentiellement pratique et sous une forme claire et précise, elle donne les indications les plus nettes sur la manière de réaliser le contrôle bactériologique aux diverses phases de la fabrication, et la préparation des levures pures à l'aide des méthodes et des appareils Hansen.

M. Klöcker traite ensuite des ferments les plus importants, en usant d'une classification nouvelle qui a l'avantage de rapprocher les mucorinées des levures proprement dites. L'étude des levures est très détaillée, sans que cependant l'ouvrage perde son caractère essentiellement pratique; il ne s'agit donc pas de discussions interminables sur des points d'importance toute théorique, mais d'un exposé de faits démontrés et utilisables industriellement.

Enfin une bibliographie claire et complète termine l'ouvrage. Ce qui caractérise ce livre, c'est sa simplicité et sa clarté, de sorte qu'il constituera un guide toujours consulté avec fruit dans le laboratoire de distillerie ou de brasserie.

P. PETIT,
Directeur de l'Ecole de Brasserie de Nancy.

La théorie des ions et l'électrolyse, par Auguste HOLLARD, chef du laboratoire central de la Compagnie française des métaux.— Prix: 5 francs. — Chez Georges Carré et C. Naud, éditeurs, 3, rue Racine, Paris.

M. Hollard s'est proposé d'écrire un ouvrage qui permette aux chimistes de s'initier rapidement à toutes les connaissances nécessaires pour les recherches d'électrochimie.

Il s'est simplement proposé de leur exposer les données nécessaires pour éviter les expériences inutiles.

Traité de chimie analytique qualitative suivi de Tables systématiques pour l'analyse minérale, par Louis DUPARC, directeur des laboratoires d'analyse minérale à l'Université de Genève, et Emile DÉGRANGE et Alfred MONNIER assistants. — Genève, H. Kundig. — Paris, F. Alcan, éditeurs.

Ce petit ouvrage est avant tout un livre de laboratoire permettant au débutant de se rendre compte des réactions qui lui permettent de déceler la présence d'un corps sans avoir recours aux ouvrages classiques. A cet effet toutes les réactions des bases et des acides ont été données *in-extenso*.

La première partie est consacrée aux *réactifs utilisés pour l'analyse* avec des détails sur le matériel nécessaire pour les essais par voie humide, les opérations à effectuer par la voie sèche et la voie humide.

La deuxième partie est consacrée aux *réactions des bases et des acides*. Les bases ont été réunies en cinq autres groupes, d'après les méthodes de séparation utilisées en analyse. Pour chaque base on a donné les propriétés générales du métal, de ses oxydes, hydrates, sels; avec l'énumération successive des réactions, 70 pages sont consacrées aux bases.

Les acides ont été étudiées d'une façon différente, on a réuni dans une même famille tous ceux qui, hydracides ou oxacides, dérivent d'un même métalloïde. En 50 pages toutes les réactions des acides sont passées en revue.

Enfin la troisième partie donne en 21 tableaux la marche générale d'une analyse et la recherche des bases et des acides sur un plan nouveau.

PETITES NOUVELLES

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE ROUEN

Fondée en 1872, déclarée d'utilité publique en 1878.

Exposition des arts appliqués à la décoration des tissus — le meuble — la tenture — le vêtement.

PROGRAMME GÉNÉRAL

1. Une exposition des ARTS APPLIQUÉS A LA DÉCORATION DES TISSUS, organisée par la *Société Industrielle*, aura lieu à Rouen, de Juillet à Septembre 1901.

2. L'exposition est ouverte à tous les fabricants, artistes et collectionneurs français et étrangers. — L'emplacement est gratuit.

3. Tous les tissus, de quelques genres qu'ils soient: laine, coton, soie, china-grass, jute, etc., quels que soient leurs modes de décoration, impression, teinture, brochage, etc., seront reçus, à la seule condition de présenter un réel caractère décoratif ou, à défaut, un intérêt de document.

4. L'exposition comprendra 4 classes principales :

1° Histoire de la décoration des tissus, depuis les origines jusqu'en 1900 ;

2° Les tissus décorés en 1901 ;

3° Les tissus d'exportation coloniale ;

4° Les procédés et produits employés dans la décoration des tissus.

I. — Histoire de la décoration des tissus

a) Cette section est destinée à montrer la succession des genres, les transformations du goût et de la mode, selon les races et les époques, les progrès de la fabrication et les modifications de l'arrangement décoratif.

b) Elle recevra les tissus de tous genres, de toutes provenances, de tous modes de fabrication, depuis les temps les plus reculés jusqu'à 1900.

c) Les tissus exposés pourront être destinés à la tenture, au meuble, au vêtement, à toutes les applications possibles, coussins, éventails, écrans, foulards, mouchoirs, etc.

d) Il pourra être organisé sur des mannequins ou de toute autre façon, des expositions particulières du vêtement.

e) Parmi les tissus contemporains, les reproductions, les imitations sont exclues, à moins qu'elles ne puissent tenir, dans la suite des genres, la place d'une fabrication non représentée.

f) On établira, avec les envois des exposants, une histoire de la décoration des tissus, aussi complète que possible. Et dans ce but, le comité remplacera au besoin par des dessins ou des photographies les types qu'il ne pourrait réunir.

g) L'ordre chronologique sera adopté pour la classification de cette partie de l'exposition. De plus, on mettra autant que possible en évidence les *parentés* artistiques des tissus afin que l'on puisse aisément suivre la transformation de la décoration.

h) Des notices explicatives du mode de fabrication et indicatrices de l'idée décorative seront jointes au besoin à chaque pièce exposée.

II. Les tissus décorés en 1901

a) Cette section est uniquement réservée aux productions récentes. Y prendront place exclusivement des *tissus inédits*, n'ayant figuré à aucune exposition et dont les cartons n'auront pas été publiés.

b) Seront seuls admis les tissus exécutés d'après des dessins originaux, n'étant ni des reproductions, ni des imitations, ni des étoffes dites de style.

c) Les tissus exposés pourront être destinés au mobilier ou au vêtement et à toutes les applications possibles, pourvu toutefois qu'ils montrent nettement un souci d'adapter leur décoration à leur emploi.

d) Tous les genres de tissus seront admis.

e) La classification sera faite :

1° Suivant la destination des tissus, — au meuble, à la tenture, à la robe, etc. ;

2° Suivant la nature des tissus, — coton, soie, etc.

III. — Tissus d'exportation coloniale

a) Seront admis tous les tissus fabriqués spécialement pour la vente aux colonies quelle que soit leur nature et sans préoccupation de leur valeur artistique.

b) Les notices feront connaître les pays auxquels ils sont destinés.

IV. — Procédés et produits employés a la décoration des tissus

1. A l'aide de machines, de photographies, de dessins, de réductions adressés par les exposants, on s'efforcera de faire en quelque sorte l'histoire des procédés de fabrication et de décoration des tissus.

2. Le Comité s'occupera de réunir une collection aussi complète que possible de matières colorantes et de produits employés dans les industries de la teinture, de l'impression et de l'apprêt.

3. Seront groupés dans cette classe, les tissus qui, bien que ne présentant pas un caractère artistique déterminé, sont néanmoins intéressants au point de vue technique.

4. Un diplôme artistique commémoratif sera remis à ceux qui auront participé à l'Exposition.

NOTA. — Les dessins sur papier, destinés à être reproduits sur tissus, sont compris dans la classe II. Les dessinateurs sont en conséquence admis à l'Exposition aussi bien que les fabricants.

Le Comité appelle l'attention des exposants sur la gratuité de l'emplacement, du réemballage des objets exposés et du transport, ainsi que sur la sécurité des locaux choisis par l'Exposition, qui sera enclavée dans les bâtiments du Musée municipal de Peinture.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

Saint-Amand (Cher). — Imp. BUSSIÈRE.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE FÉVRIER 1901

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

Le rachitisme dans l'antiquité ; par le Prof. Ebstein.

La Commission de la Malaria, revue d'ensemble sur les résultats obtenus ; par le Prof. R. Koch.

Physiologie :

Sur les fonctions des amygdales ; par Mangoubi. — Roubzov : Influence des alcalins et de quelques nouveaux médicaments sur la solubilisation de l'acide urique.

Pathologie externe :

Hématémèse traitée par la gastronomie ; par le Dr Mausell Moullin. — Pedro Vella : Méningo-encéphalocèle du poids de 4 350 grammes opéré.— A. Ramos : Xyphopagisme opéré. — Patti : Un cas d'inversion des viscères.

Sociétés savantes :

Sociétés de chirurgie, par le Dr M. Péraire.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE MARS 1901

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

Avis divers 34

Situation actuelle de l'industrie de l'indigo ; par M. F.-M. Perkin 35

L'industrie de l'indigo aux Indes 36

L'indigo en Allemagne 37

Le sucre en 1900 37

Progrès de l'industrie européenne. . . . 38

L'industrie du sel en Sicile 38

L'industrie russe du pétrole pendant le 1er semestre 1900 40

L'industrie du pétrole aux Etats-Unis en 1899 40

Le caoutchouc dans la Rhodésia 41

Etats du Congo. 41

Lourenço-Marquez 42

Lagos 42

Bibliographie 43

L'électricité à la portée de tout le monde ; par Georges Claude, ingénieur, chez du service de vérification des installations à la Cie Thomson-Houston. 43

Petites nouvelles 43

Solidarité Universitaire, siège social : Paris, Hôtel des Sociétés Savantes, 28, rue Serpente. 43

Annonces 43-48



MANUFACTURE DE CAOUTCHOUC
Michelin et Cie
Barbier & Daubrée 1832 - J.G. Bideau & Cie 1867
CLERMONT-FERRAND
Caoutchouc durci
Courroies de Transmission
NOTRE MAISON FABRIQUE SPÉCIALEMENT DEPUIS 1832
des Caoutchoucs de Première Qualité pour l'Industrie

SITUATION ACTUELLE
DE L'INDUSTRIE DE L'INDIGO

Par **M. F.-M. Perkin**

(*Nature*, de Londres, 24 janvier 1901)

Depuis quelque temps, il a paru dans le *Times* des lettres au sujet de l'indigo artificiel opposé à l'indigo naturel. L'une, de L.-J. Harington, qui a paru à la fin du mois dernier, présente un intérêt considérable, puisque celui qui l'a écrite est un planteur possédant une expérience de dix-neuf ans. Il estime que les jours de l'indigo naturel ne sont pas encore comptés et qu'il est peu probable que le gouvernement de l'Inde suive le conseil du Dr Brunck (1) et essaye de faire pousser des légumes au lieu de cultiver l'indigo. Il remarque en outre « qu'il existe si peu de différence entre l'indigo artificiel et l'indigo naturel, qu'il n'y a dans toute l'affaire qu'une question de prix, et que la victoire restera à celui qui arrivera à vendre le meilleur marché ». Il continue en disant : « L'indigo a toujours été tantôt d'un bon rapport, tantôt d'un rapport passable, et les planteurs se contentaient de cultiver et de préparer l'indigo exactement comme l'avaient fait leurs prédécesseurs. C'est alors qu'en 1897, la découverte de la *Badische* arriva comme un coup de tonnerre dans un ciel pur ». Cet aveu est assez singulier. Voilà des gens qui préparent l'indigo et qui n'ont évidemment pas pris la peine de se tenir au courant de ce qui se passe dans le monde scientifique et chez les autres producteurs. Ignoraient-ils que, dès 1880, on préparait synthétiquement l'indigo et que de nombreux brevets avaient été pris? Certainement les procédés n'avaient pas donné de résultats satisfaisants au point de vue commercial, mais ils auraient dû comprendre l'avertissement et s'efforcer d'améliorer leurs produits et de les préparer à meilleur compte.

M. Harington dit qu'en 1897, après « le coup de tonnerre dans un ciel pur », le prix de l'indigo a baissé d'une manière constante jusqu'en 1899 ; c'est alors que, par suite de la mauvaise saison, l'une des plus belles récoltes qu'on eût jamais vues dans le Behar s'est trouvée ruinée, et le prix s'est élevé de presque 25 $^{0}/_{0}$. Naturellement, les fabricants d'indigo artificiel profitèrent de la circonstance et purent offrir leur produit à des prix légèrement inférieurs à ceux de l'indigo naturel. Selon M. Harington, quand l'indigo synthétique arriva tout d'abord sur le marché, le prix de revient de l'indigo préparé dans le Behar était de 170 roupies la *maund*, mais maintenant qu'on ne le sème plus que sur des terrains favorables et qu'on le prépare avec plus de soin, il ne revient qu'à 100 roupies. M. Harington espère qu'en engageant, non pas un chimiste, mais une douzaine de chimistes, le prix de l'indigo se trouvera tellement abaissé que la concurrence de l'indigo synthétique deviendra impossible. Il dit cependant que les planteurs du Behar ne peuvent dépenser en essais plus qu'ils ne font à présent et il demande au gouvernement indien d'accorder une prime-subvention d'au moins 5 000 livres sterling pendant 5 ans. Il est certainement agréable de voir un planteur d'indigo faire appel, non pas à un chimiste expérimenté, mais à une douzaine. Il est malheureusement plus ordinaire de voir les producteurs se moquer des chimistes en disant que ceux-ci, dans leurs essais, ne savent que gâcher des substances. S'imaginent-ils que les expériences faites par les chimistes sur le continent et en Amérique, et qui permettent à ces pays de produire à meilleur marché que nous, ne coûtent rien ?

Si nos industriels employaient des chimistes capables et leur donnaient carte blanche au lieu d'employer ce qu'il est permis peut-être d'appeler des *rinceurs de bouteilles diplômés*, il est peu douteux qu'on ne s'aperçoive que les essais sont, en réalité, d'un bon rapport.

S'il est vrai que, par suite des mauvaises saisons dans l'Inde, les producteurs d'indigo ne peuvent payer les conseils de chimistes expérimentés, assurément — à cause des intérêts considérables qui se trouvent engagés et des dangers d'un retard — le gouvernement indien ne refusera pas son aide. On doit cependant se souvenir que le gouvernement ne peut venir en aide à toutes les industries.

Il a déjà été dit, dans un précédent article, que Sir William Hudson avait adressé une demande de prêt au gouvernement indien pour aider des planteurs d'indigo à reprendre la culture de la canne à sucre, comme auxiliaire à la production de la matière tinctoriale. Sur quoi, le gouvernemont de l'Inde désigna M. O' Conor, directeur du Département de Statistique, pour faire un rapport sur le projet de roulement à établir entre le sucre et l'indigo.

Avant 1840, le sucre était cultivé et préparé dans le Behar, mais les méthodes employées étaient des plus rudimentaires, les moyens de transport défectueux et coûteux, de sorte que l'industrie du sucre disparut graduellement et qu'un grand nombre de planteurs de canne à sucre se tournèrent vers la culture de l'indigo.

Depuis 1840, on a établi des lignes de chemins de fer et construit de bonnes routes. En apportant plus de soins dans la sélection et dans la culture, on peut maintenant obtenir une meilleure qualité de canne à sucre.

De plus, les progrès de la mécanique et les procédés modernes permettent aux industriels d'obtenir une quantité bien plus considérable de sucre de bonne qualité.

La commission chargée de se prononcer sur la possibilité, pour les planteurs d'indigo, de cultiver la canne à sucre, a presque terminé ses travaux, et on sait qu'elle est d'avis que cette culture serait d'un bon rapport pour les planteurs du Behar, « *si sa culture, sa préparation et sa répartition était conduites d'après les principes économiques* ». Je pourrais aussi ajouter : d'après des principes *scientifiques*, et leur recommander d'employer des chimistes qui soient

(1) Voir plus haut (*Mon. Scient.*, p. 159), l'article en question.

capables de faire autre chose que de déterminer le degré de pureté du sucre au moyen d'un saccharimètre. Il faut espérer que les planteurs d'indigo, si l'on introduit la culture de la canne à sucre, ne retomberont pas dans leur sommeil léthargique avec l'idée que, désormais, tout est pour le mieux. Ils peuvent être absolument convaincus qu'à chaque nouveau résultat obtenu par eux, les hommes de science allemands redoubleront d'énergie pour attaquer le problème.

L'INDUSTRIE DE L'INDIGO AUX INDES

(*Impérial Institute Journal*).

Cette industrie a fait l'objet de nombreux articles dans les journaux techniques et quotidiens, au cours de l'année dernière, depuis que l'on a appris qu'une importante fabrique allemande de couleurs d'aniline avait pris ses dispositions pour préparer en grand l'indigo artificiel.

L'annonce de cet événement a suscité un grand intérêt aux Indes, où la culture et la manufacture de l'indigo est d'une importance capitale.

L'Association des planteurs d'indigo du Bengale a pris l'initiative pour tenter de sauvegarder le commerce indien ; elle a invité M. Christopher Rawson, un expert teinturier bien connu, à inspecter ses fabriques afin qu'il puisse lui rendre compte des moyens d'améliorer la qualité du produit naturel et ses conditions de vente et, d'une façon générale, lui permette de lutter avec succès contre les fabricants d'indigo artificiel.

Revenu en Europe, M. Rawson a fait, devant la section du Yorkshire de la « Society of chemical Industry », une conférence sur l'industrie de l'indigo (1).

Des commerçants en indigo de Calcutta ont aussi adressé une demande à ce sujet au Board of Trade qui en a référé à la section commerciale de l'Institut impérial. Le professeur Dunstan, directeur de la section scientifique de cet Institut, a déposé un mémoire sur ce sujet ; il montre qu'on emploie maintenant l'indigo artificiel sur une assez grande échelle et qu'on l'a trouvé, à tous les points de vue, aussi satisfaisant que le produit naturel. Déjà maintenant, le prix en est aussi bas que celui de l'indigo naturel et, selon toutes probalités, ce prix sera encore réduit dans un avenir rapproché.

D'autre part, il fait remarquer que les méthodes de culture de la plante et de préparation de la matière colorante employées aux Indes sont très primitives et probablement susceptibles d'améliorations. Il est très possible que de nouvelles méthodes, basées sur une connaissance plus approfondie de la chimie de la fabrication de l'indigo conduisent à une amélioration en qualité et en quantité d'indigo telle que naturel puisse encore lutter longtemps contre son rival artificiel.

Dans ces circonstances, on doit attirer l'attention sur quelques recherches récentes relatives à la production de l'indigo à partir de diverses plantes et, afin de faire comprendre l'importance de ces travaux, donner un rapide exposé des méthodes en vogue aux Indes ; pour de plus amples détails, on se reportera au « Imperial Institute Journal », V, 208 (1).

(1) Voir *Mercure Scientifique*, 1900, pp. 99, 117.

Des nombreuses plantes des Indes qui peuvent, par traitement convenable, fournir de l'indigo, la seule cultivée dans ce but est l'*Indigofera tinctoria*.

Au moment de la floraison, la plante fraîche est coupée et mise en paquets qu'on place dans de grands bacs pleins d'eau froide. De cette façon, on en extrait un glucoside, l'*indican*, qui, probablement, se décompose aussitôt en deux substances, un sucre et un produit très voisin de l'indigo.

L'extrait ainsi obtenu est envoyé dans une seconde série de bacs où il est violemment agité, soit par des coolies, qui frappent le liquide avec des bâtons, soit, dans les installations plus modernes, au moyen de palettes montées sur roues.

Le résultat de cette seconde opération est qu'il se forme peu à peu, au sein du liquide, une fine poudre bleue qui, une fois le « battage » terminé, se dépose sur le fond des bacs. C'est ce produit qui, pressé en gâteaux et convenablement séché, constitue l'indigo du commerce.

Le docteur George Watt, dans le *Dictonnary of Economic Products of India*, écrit qu'il n'a pas été fait d'essais pour employer d'autres plantes que l'*Indigofera tinctoria*, bien qu'il soit très probable qu'elles puissent fournir de l'indigo en quantité aussi forte et aussi facilement que celle-ci.

Si l'on pouvait utiliser diverses sortes de plantes, il serait possible que les manufactures travaillassent pendant l'année plus de temps qu'elles ne le font actuellement, puisqu'elles sont limitées à l'époque de floraison de la plante.

Le processus de décomposition du glucoside dans les bacs de fermentation est encore très discuté. Certains savants affirment que les agents actifs sont les diverses bactéries qu'on rencontre constamment dans les bacs ; d'autres, que l'hydrolyse est effectuée par une enzyme spéciale contenue dans la plante et qui est soluble dans l'eau.

Les recherches de M. Hazewinkel et celles de M. Beijesink ont montré que, dans le cas de l'indigofera, c'est bien une enzyme qui agit, et ces auteurs ont pu en préparer diverses sortes.

De nombreux savants ont établi qu'on peut obtenir un meilleur rendement en indigo en effectuant l'hydrolyse au moyen de substances chimiques, au lieu d'employer la fermentation par l'enzyme généralement utilisée aux Indes. Dans ce dernier cas, en effet, on ne peut éviter la destruction d'une partie du glucoside par la bactérie, et, en même temps qu'on diminue la quantité d'indigo, celui qu'on obtient est impur.

Cette hypothèse est confirmée par les récents travaux de MM. Hoogewoorf et Meulen ; ils ont montré

(1) Voir *Mercure Scientifique*, 1900, pp. 99, 117.

qu'un des produits de fermentation de l'*indican* est l'*indoxyle* qui, en se combinant à d'autres substances contenues dans sa solution, forme des composés accessoires comme le rouge d'indigo, le brun d'indigo, etc. Ces auteurs sont arrivés à obtenir 90 % de l'indigo contenu dans l'indican primitif en effectuant l'hydrolyse au moyen d'acide chlorhydrique en présence de traces de chlorure de fer.

La seconde opération, celle du battage, a pour but l'oxydation du composé formé durant la fermentation. On croyait autrefois que le glucoside se décomposait directement en *indigo blanc* et *glucose*, mais on ne peut plus soutenir ce point de vue ; il est beaucoup plus probable que le produit qui se forme d'abord est l'*indoxyle*, qui subit ensuite une condensation et une oxydation et se transforme en indigo bleu (*indigotine*).

Dans ce cas, et il faut que de nouvelles recherches élucident ce point. En effectuant l'hydrolyse par un procédé chimique, en présence d'agents oxydants, on pourrait sans doute obtenir une quantité d'indigo bien supérieure à celle qu'on produit dans les bacs de fermentation. Ce procédé serait, en outre, moins coûteux et plus expéditif que celui en cours aujourd'hui.

Pour compléter ce qui précède, nous citerons les résultats d'expériences comparatives de teinture avec l'indigo artificiel et l'indigo naturel ; ils sont des plus intéressants et montrent la faveur qu'a généralement rencontrée le nouveau produit.

M. Kurz, dans un travail publié dans la Leipsiger Farber-und-Zeigdruckerzeitung (47, [4], 1898), montre que la nouvelle substance donne des couleurs aussi intenses que l'indigo naturel, qu'elles sont plus fines et plus vives, n'ont pas de teinte verte et sont aussi solides à la lumière et au savon.

M. Fürth (Farber Zeitung [9], 19, 297) confirme ces résultats et ajoute qu'on peut récupérer l'indigo artificiel des bains de teinture, de façon à pouvoir l'employer à nouveau.

D'un autre côté, Lang (Chem. Zeitung XXI, 961) a obtenu de moins bonnes teintures avec l'indigo artificiel qu'avec le produit naturel ; l'opération est plus longue, la couleur passe plus à la lumière et au savon. Cet auteur attribue la supériorité de l'indigo indien au fait qu'il contient du gluten d'indigo et du rouge d'indigo ; le premier de ces composés donnerait plus de résistance et de pouvoir pénétrant à la couleur, le second modifierait agréablement la teinte.

Il faut remarquer que l'on a remédié à ces défauts, puisque les fabricants d'indigotine sont en mesure de livrer du gluten d'indigo et du rouge d'indigo pour remplacer les produits naturels.

Dans le mémoire que nous avons cité, le professeur Dunstan attire l'attention sur le fait qu'il existe un facteur capable d'influencer la production économique de l'indigo artificiel. On ne sait pas exactement suivant lequel des nombreux brevets pris on prépare actuellement ce colorant, mais le point de départ de la fabrication est certainement la naphtaline. Or, la tendance qu'on a à s'éclairer de plus en plus à l'électricité en Angleterre tend à faire décroître la production des usines à gaz (dont la naphtaline est un sous-produit) et, l'Allemagne étant absolument titulaire de la Grande-Bretagne au point de vue du goudron brut, ce fait peut avoir sa répercussion, non seulement sur l'indigo, mais encore sur toutes les couleurs d'aniline. En outre, le prix croissant de la houille, qui ne peut encore faire sentir son influence sur ces produits, exercera certainement son effet sur les couleurs lorsque les contrats en cours seront arrivés à terme et qu'il faudra en conclure de nouveaux.

En terminant, signalons un article de M. Dastre, dans le numéro de juillet de la *Revue des Deux-Mondes*, où il étudie la lutte entre les indigos « naturel » et « artificiel » et les chances du premier. L'opinion de cet auteur est que les améliorations qu'on peut introduire dans les manufactures rendent la situation du planteur bien meilleure que celle des cultivateurs de garance lors de l'introduction du rouge d'alizarine en France.

L'INDIGO EN ALLEMAGNE

(*Comm. Intelligence*)

Pendant la première moitié de l'année 1900, l'Allemagne n'a importé que 437 tonnes métriques d'indigo naturel, contre 805 tonnes importées pendant la période correspondante en 1899, ce qui équivaut à une diminution de 45 % ; 68 % de l'indigo importé venaient des Indes orientales.

En Allemagne, l'exportation d'indigo (presque entièrement composé d'indigo artificiel) pendant les six premiers mois de l'année 1900 a atteint 947 tonnes et demie, soit 74 tonnes et demie de plus que pendant la même période de l'année précédente. Les Etats-Unis ont pris 29,9 % de cet indigo artificiel ; l'Autriche-Hongrie, 14,7 % ; l'Angleterre, 10,4 %.

LE SUCRE EN 1900

(*Comm. Intelligence*)

On fabrique maintenant le sucre de betterave dans la plupart des contrées d'Europe, et les chiffres suivants, publiés par l'Union internationale des statistiques pour le sucre, indiquent le nombre d'acres qui ont été plantés en betteraves.

Pays	1899	1900	Augmentation
			p. 100
Allemagne	1 057 939	1 090 521	3,1
Autriche-Hongrie	804 063	839 151	4,4
France	626 480	685 391	9,4
Russie	1 261 614	1 356 075	7,5
Belgique	158 235	170 028	15,0
Hollande	109 703	112 878	2,9
Suède	65 238	71 271	9,2
Danemark	34 594	34 594	»

La production du sucre de betterave, en 1900, dépasse 5 500 000 tonnes, tandis qu'elle atteint 73 000 tonnes aux Etats-Unis. Le sucre de betterave accuse une augmentation de 500 000 tonnes sur 1899, tandis que le sucre de canne accuse une diminution de 250 000 tonnes. Selon le *Journal du Commerce* de New-York, la récolte de la Louisiane introduite sur le marché atteint à peine la moitié de son prix de l'année précédente, la récolte de Porto Rico accuse une diminution analogue et la récolte de Cuba est estimée inférieure (de 45 000 tonnes) à celle de l'année précédente et de plus d'un tiers à celles des deux années qui ont précédé la révolution. Dans le Queensland et dans la Nouvelle-Galles du Sud, la récolte est estimée bien au-dessous des chiffres de 1899, la diminution étant de 40 000 tonnes pour la première de ces colonies, soit de près d'un quart, et, dans la seconde, de 12 500 tonnes, c'est-à-dire presque la moitié.

Pour lutter contre l'insuffisance du rapport de la canne à sucre, la Barbade est en train d'essayer de réunir le capital nécessaire à la création d'usines centrales, ce qui permettrait aux colons de retirer plus de jus des cannes à sucre et de produire aussi une meilleure qualité de sucre, plus succeptible d'être appréciée sur les marchés canadiens et anglais. Pour le moment, presque tout leur sucre entre aux Etats-Unis.

Progrès de l'Industrie européenne. — Pour montrer les progrès de l'industrie du sucre de betterave en Europe, il suffira de dire qu'il y a 213 fabricants en Autriche-Hongrie seulement, et que le rendement du sucre brut pour ce pays est estimé à 1 083 000 tonnes pour l'année 1899.

Le gouvernement met de côté une somme de 750 000 livres sterling pour le paiement des primes d'exportation. Le Conseil Législatif, à Calcutta, suivant l'exemple des Etats Unis, a décidé d'établir une contre-taxe sur le sucre qui bénéficie des primes ; mais cette mesure n'a apporté aucun changement appréciable dans les transactions entre l'Autriche et l'Inde.

Presque tout le poids de cette contre-taxe, qui contrebalance exactement la prime d'exportation accordée au sucre dans son pays d'origine, est supporté par le consommateur indien qui doit payer davantage non seulement le sucre bénéficiaire de la prime, mais aussi le sucre colonial qui, par sympathie, a augmenté de prix.

La Russie est actuellement le pays d'Europe qui produit le plus de sucre de betterave ; 23 provinces de ce pays s'adonnent à la culture de la betterave. L'industrie allemande comprend 400 fabriques de sucre brut et 150 raffineries en exploitation continuelle.

Il y a actuellement environ 230 fabriques de sucre en exploitation à Cuba, ce qui représente seulement 60 % environ de ce qui existait avant la guerre. Par suite de la concurrence actuelle du sucre de betterave, il est peu probable que les usines détruites soient remplacées. Pendant l'année 1899, 324 000 tonnes environ avaient été exportées.

Après une baisse persistante de plusieurs années, l'industrie du sucre s'est améliorée à la Jamaïque ; en 1899, on a exporté 360 748 tonnes.

Dans la Guinée anglaise, un certain nombre de plantation de sucre font à peine leurs affaires et l'avenir n'inspire pas confiance. Environ 100 000 tonnes ont été exportées de Georgetown, Demerara, en 1899.

Toute la production du sucre des îles Hawaï s'élevant à 282 807 tonnes en 1899, est allée aux Etats-Unis.

L'INDUSTRIE DU SEL EN SICILE

(*Eng. and Min. Journ.*, p. 625).

D'après un rapport du vice-consul britannique, le rendement de sel obtenu dans les salines de Trapani s'est élevé, en 1899, à 200 000 tonnes environ. On a exporté de Trapani 107 566 tonnes de sel contre 85 452 tonnes en 1898.

Il existe actuellement dans le district de Trapani 45 salines qui occupent un espace d'environ 10 kilomètres carrés et presque toute la côte depuis Trapani jusqu'à Marsala.

Les salines sont toutes des propriétés particulières, et le monopole du gouvernement qu'on fait respecter avec la plus grande rigueur dans toute l'Italie continentale n'existe pas en Sicile.

On obtient le sel par des méthodes encore très primitives, mais grâce au climat régulier des mois de juillet, août et septembre, grâce aussi à la pureté de l'eau de mer, le rendement, à de rares exceptions près, est très abondant. En moyenne, la quantité de sel obtenu dans toutes les salines est d'environ 200 000 tonnes par an. Pour obtenir du sel, les meilleures conditions sont un temps sec et clair accompagné d'une brise légère ; le vent, en agitant la surface de l'eau, aide grandement à la précipitation du sel au fond des bassins et à l'évaporation de l'eau.

Tout l'espace d'une saline est occupé par les bassins, à l'exception de celui qu'on a réservé pour la maison et les magasins. Les bassins sont employés à différents usages, et, dans une saline bien comprise, ils ne doivent pas occuper plus du septième de la surface totale. D'autres bassins sont destinés à la préparation des eaux, ce qui est la préoccupation constante de toute l'année.

L'eau prise dans la mer passe dans un bassin appelé « Fredda » (froid), puis peu à peu dans d'autres bassins jusqu'à ce qu'on la recueille dans un bassin appelé « Calda » (chaud). L'eau obtenue en premier lieu ne contient que très peu de sel. Par l'évaporation, elle se concentre davantage en sel, et lorsqu'elle arrive dans le « Calda » où la température est de 30 ou 35°, elle est propre à donner du sel. Quand vient la bonne saison, avec une ample quantité d'eau ainsi préparée, il suffit de quelques jours pour faire le travail nécessaire et obtenir le produit.

Les bassins des salines ont la forme de quadrilatères mesurant environ 30 mètres carrés ; chaque

paroi a 40 centimètres de hauteur ; le fond ou lit peut être en boue ou en sable ; les bassins anciens ont toujours un fond en boue, mais celle-ci est si dure qu'un homme peut y marcher sans que ses pas laissent de traces, et elle n'absorbe pas l'eau.

Le système des fonds en sable est relativement récent ; il n'y a pas plus de cinquante ans que les premiers essais ont été faits, et, depuis lors, les transformations ont été en augmentant tous les ans.

Quand on obtient le sel dans des bassins à fond de sable, il est beaucoup plus propre et plus blanc, mais il contient toujours un peu de sable. Il est généralement admis que plus ancienne est la saline, meilleure est la qualité du sel obtenu, et ceci est dû aux fonds des bassins qui sont nécessairement devenus plus durs et plus solides.

Toutes les salines sont pourvues de moulins à vent qu'on emploie pour faire passer l'eau de la mer dans les bassins et aussi pour moudre le sel. Le sel en poudre moulu n'est jamais exporté, et on s'en sert seulement en Sicile pour les pêcheries locales et autres usages.

Lorsqu'il n'y a plus d'eau dans le bassin, les hommes commencent à réunir le sel en petits tas, dont chacun correspond au contenu de six grands paniers, et, dans cet état, on le laisse sécher pendant 24 heures environ. On l'enlève ensuite du bassin et on le dispose en un amas rectangulaire qu'on couvre avec des tuiles aussitôt que possible, afin de préserver le sel de la pluie et de la poussière. Chaque amas rectangulaire peut contenir jusqu'à 300 tonnes de sel. Toutes les salines sont séparées par des canaux qui donnent accès aux chalands. Ces canaux, peu profonds, ne sont pas proprement tenus. Un bassin donne trois, quatre et quelquefois cinq rendements pendant la saison ; celle-ci est considérée comme terminée dès que commencent les pluies d'automne, lorsque les nuits deviennent si longues et si humides que les résultats obtenus dans la journée se trouvent détruits pendant la nuit.

On obtient trois qualités de sel qui sont respectivement appelées : sel fin de Trapani, première qualité ; sel gras de Marsala, première qualité ; sel marin en poudre.

Le sel fin de première qualité est obtenu dans les salines situées dans le voisinage de la ville et de son port ; la qualité commune, dans les salines plus rapprochées de la ville de Marsala ; mais le sel est toujours expédié du port de Trapani et toutes les salines appartiennent à des propriétaires du district.

On exporte le sel en Norvège, en Finlande, aux Etats-Unis d'Amérique, à Terre-Neuve, à la Nouvelle-Ecosse, au Canada et dans d'autres pays, et on l'emploie surtout pour les conserves et les salaisons. Les prix sont très variables. Quelquefois, les circonstances particulières qui se produisent dans un pays deviennent la cause d'une grande baisse dans les prix, comme, par exemple, la guerre hispano-américaine, qui a eu pour résultat de faire monter le change sur l'or espagnol jusqu'au taux élevé de 70 % et même davantage, et de permettre aux Norvégiens, qui importent tous les ans de grandes quantités de sel pour leurs pêcheries de profiter de la situation pour acheter tout le sel qu'il y avait alors à Iviza (îles Baléares). La difficulté de trouver des bateaux de transport d'un tonnage suffisant explique quelquefois pourquoi tant d'ordres ne peuvent recevoir satisfaction. En conséquence le sel s'accumule pendant des années.

On a eu très longtemps coutume d'expédier le sel aux Etat-Unis sur des navires à voiles dont les armateurs, plutôt que de faire la traversée sur lest, préféraient frêter à bas prix, gagnant suffisamment pour payer le pilotage, le remorquage et autres dépenses. Mais les navires à voiles sont devenus rares, et les compagnies d'assurances refusent d'assurer les cargaisons de sel, si les navires n'ont pas la cote maximum.

Voici le taux des frêts qu'on offre généralement :

New-York, 1 dollar 44 ; Boston, 2 dollars 16 ; Gloucester (Mass.) de 2 dollars 28 à 2 dollars 40, et, Halifax (N-S), de 1 dollar 80 à 1 dollar 92.

Le sel est vendu franco sur quai à Trapani, y compris tous les frais et les droits d'exportation.

Le chargement s'effectue au moyen de grues, et les grands vapeurs peuvent charger pas 6 ou 8 panneaux à la fois.

Pour expédier le sel, on se sert de vieux tonneaux de pétrole et, en général, l'opération s'effectue très rapidement ; certains négociants peuvent fournir près de 1 000 tonnes par jours ; d'autres, quoiqu'étant également de grands producteurs, ne peuvent fournir plus de 500 à 600 tonnes par jour, parce que leurs salines sont situées loin du port et qu'ils sont à la merci des circonstances, surtout des vents ou des calmes qui retardent les chalands.

L'usage du port est de 200 tonnes par jour et aucun négociant ne voudrait s'engager à fournir une plus grande quantité aux vapeurs.

A Trapani, le sel est vendu à la *salma*, mesure correspondant à 18 grands boisseaux dont le poids varie selon la saline de provenance et aussi selon son degré de sécheresse. 1 salma de sel pèse en moyenne 480 kilogrammes environ ; toutefois une qualité particulière de sel très fin atteint jusqu'à 510 kilogrammes la salma.

Quand le sel est vendu en Norvège, en Suède ou en Finlande, on garantit que la salma ne sera pas inférieure à 3 tonneaux 3/4 de Norvège.

Les salines, ainsi que nous l'avons déjà dit, sont propriété particulière et ne paient pas d'impôts, à l'exception de la « Fondiaria » et de la « Fabbricata » qui s'élèvent à 33 % du revenu net ; en dehors de ces impôts fonciers, le propriétaire d'une saline n'a d'autres frais que ceux de la production du sel, de l'allège et des droits d'exportation qui sont établis d'après le tonnage enregistré du bateau augmenté de 50 %. Le prix de revient moyen par salma est : production, 0 lire 80 ; allège, 0 lire 45 ; chargement, 0 lire 40 ; droits, 0 lire 11 ; total : 1 lire 76, soit environ 24 cents. Le prix de vente a subi des variations ; le plus élevé qu'on ait obtenu est 4 lires, soit 77 c. la

salma en 1892, 1893 et 1898 ; le plus bas, 2 lire 80, soit 54 c., en 1899.

L'INDUSTRIE RUSSE DU PÉTROLE
PENDANT LE 1er SEMESTRE 1900.

(Zeitschrift fur angewandte Chemie)

Pendant ce premier semestre, l'industrie russe du pétrole est en progrès notable sur l'année précédente. Les prix favorables ont fait augmenter l'exploitation et la production. Dans la presqu'île d'Apchéron on a produit 276 millions de pouds au lieu de 266 pendant la période correspondante de 1899, soit une augmentation de 4 %. L'augmentation de 1898 à 1899 avait été beaucoup plus considérable, elle avait atteint 25 %, mais il ne faut pas la considérer comme normale. On avait fait de nombreux forages heureux, ce qui est toujours, plus ou moins, une affaire de chance. Pendant le 1er semestre 1899, la production des sources jaillissantes avait été de 59,6 millions de pouds ; elle est tombée, cette année, à 27,8 millions. La production des puits, au contraire, a passé de 206,4 à 248,1 millions de pouds. — Il faut retenir le fait que la production des sources jaillissantes baisse d'année en année, fait qui conduit à des forages toujours plus nombreux.

Il y avait, en 1889, 1197 puits en activité dans la presqu'île d'Apchéron ; il y en a maintenant 1497, soit 300 de plus. Le rendement des puits diminue continuellement ; il était de 222 000 pouds par puits en 1899, il n'est, cette année que de 185 000 pouds. Néanmoins ce résultat est fortement influencé par le chiffre des sources jaillissantes.

L'exportation de naphte de Bakou a été de 209 millions de pouds pendant les six premiers mois de 1900, contre 200 millions dans la période correspondante de 1899. Ce chiffre s'explique par la consommation croissante de cérosine à l'intérieur. La quantité de cérosine vendue sur les marchés russes ce semestre a été de 12 millions de pouds supérieure à celle vendue durant le premier semestre 1899. L'exportation d'huile de graissage a augmenté de 1 million de pouds tandis que celle de masoute a diminué de 700 000 pouds. Bien que ce chiffre soit relativement faible, il montre l'influence du prix beaucoup trop élevé de ces résidus sur la consommation. Nombre de chemins de fer et d'entreprises industrielles en sont revenus cette année à la tourbe ou au bois.

L'exportation de cérosine par Batoum a diminué de 2 millions de pouds. Ce recul est en connexion avec l'état stationnaire des pétroles russes sur le marché européen et avec l'ouverture de la ligne Bakou-Petrowsk.

La cérosine ne fait aucun progrès sur les marchés européens et progresse rapidement sur les marchés russes. On sait que le prix du pétrole américain s'élève en même temps que sa réputation s'établit, il a monté de 40 %, tandis que la cérosine russe ne montait que de 20 %. Tout autre est la situation en Russie : de mai 1899 à mai 1900, en conséquence de l'énorme demande, la cérosine a passé de 15 kop. à 35 kop. le poud., tandis qu'à Londres, durant le même laps de temps, le prix ne s'élevait que de 5 1/2 à 6 1/2 pence soit 1 penny. Ces conditions du marché montrent que, pour le moment, les producteurs de Bakou tiennent surtout au marché russe.

L'INDUSTRIE DU PÉTROLE
AUX ETATS-UNIS EN 1899.

(Zeitschrift fur angewandte Chemie.)

D'après le rapport officiel du « United States Geological Survey » qui vient de paraître et dont l'auteur est M. Oliphant, les caractéristiques de l'industrie du pétrole aux Etats-Unis, en 1899, ont été les suivantes :

1° La quantité totale de pétrole brut produite en 1899 est en augmention notable sur celle produite en 1898 ;

2° Le nombre des puits forés dans les districts pétroliers des Apalaches et de Lima-Indiana s'est beaucoup accru ;

3° La production du sud-est de l'Ohio et du Texas (les nouvelles régions riches en pétrole) a de beaucoup surpassé celle de l'année précédente ;

4° On n'a produit, dans les districts autres que les Apalachas et Lima-Indiana, que 7 % environ de l'extraction totale ;

5° La réserve de pétrole a un peu diminué dans le district de Lima-Indiana et un peu augmenté dans celui des Apalaches ;

6° Le prix du pétrole brut, au puits, a beaucoup monté ;

7° En ce qui concerne l'exportation, la quantité a diminué, mais, par suite des prix plus élevés, sa valeur est de 12 millions de dollars supérieure à celle de l'année précédente.

Nous extrayons, en outre, de ce rapport les données suivantes : La production totale de pétrole brut aux Etats-Unis, en 1899, a été de 57 070 850 tonneaux de 42 gallons, contre 55 364 233 tonneaux en 1898, en augmentation de 1 706 617 tonneaux, soit d'environ 3 %. En 1897, on avait produit 60 475 516 tonneaux et, en 1896, 60 960 361 tonneaux, le plus haut chiffre atteint jusqu'ici.

Le nombre total des puits forés dans les districts des Apalaches et de Lima-Indiana s'élève à 13 368 ; 2 418 sont à sec. En 1898 il y avait 7 186 puits, dont 1 539 à sec.

La production du pétrole s'est beaucoup développée dans l'Ohio ; la production du sud-est de l'Ohio a passé de 2 147 610 tonneaux en 1898, à 4 764 135 tonneaux en 1899, ce qui représente un accroissement de près de 123 %. Par contre, les résultats obtenus dans les gisements les plus récents, ceux de Corsicana, dans le Texas, n'ont pas confirmé les espérances qu'on avait fondées sur eux. Néanmoins l'augmentation de production a été de 122 943 tonneaux ; elle avait été, en 1898, de 480 095 tonneaux, soit 700 %.

Dans la production totale, les Apalaches repré-

sentent 57,97 %, Lima-Indiana 34,48 et les autres puits ensemble 6,55 %. En 1898, ces rapports étaient : Apalaches 57,28, Lima-Indiana 36,70 et les autres puits 6,02.

La production par Etat a été la suivante :

État	Qantité Tonneaux de 42 gallons	Valeur en dollars	Valeur moyenne d'un tonneau en dollars
Californie	2 642 095	2 508 751	0,949
Colorado	390 278	404 110	1,035
Illinois	360	1 800	5,00
Indiana	3 848 182	3 363 738	0,874
Kansas	69 700	52 275	0,75
Kentucky	18 280	17 256	0,944
Missouri	132	205	1,55 1/3
New-York	1 320 909	1 708 926	1,29 3/8
Ohio	21 142 108	20 966 304	—
Pennsylvanie	13 053 603	17 053 410	—
Texas	13 910 630	18 014 766	7,08
Wyoming	5 560	38 920	7,00
Total	57 070 850	64 603 904	1,13 1/5

On a aussi déployé beaucoup d'activité en Californie. Les forages effectués dans le comté de Kern ont surtout donné de bons résultats ; on a découvert de nouveaux gisements au sud et à l'ouest de Barkerstown. La production de cet Etat est en augmentation de 384 888 tonneaux, soit 17 % sur 1898.

Le prix moyen de 1899 a été 1,1315 dol. En 1898, il était de 0,798 dol. et en 1897 de 0,676 dol. par tonneau. Dans ce sens, l'année 1899 a donc été très avantageuse. Le prix moyen du pétrole de Pennsylvanie, qui comprend les 91 % de la production des Apalaches, a été, en 1899, de 1,29 3/8 dol. par tonneau, contre 0,91 1/8 dol. en 1898. Le pétrole de Lima-Indiana, qui jaillit du calcaire de Trenton, a été payé 88 5/8 cents contre 59,4 en 1898. Par suite de la hausse de prix, l'augmentation de valeur de la production a été comparativement bien supérieure à l'augmentation de quantité ; la première s'est élevée à 20 410 545.

Ce fait est aussi sensible sur l'exportation. Bien que l'on ait exporté 35 456 169 gallons de pétrole de moins qu'en 1898, la valeur de cette exportation a dépassé de 12 431 201 dollars celle de l'année précédente. On a exporté au cours de ces trois dernières années :

En 1899 :	951 024 441	gallons	valant 64 982 249	dollars
» 1898 :	986 480 610	»	» 52 551 048	»
» 1897 :	994 297 757	»	» 59 057 547	»

LE CAOUTCHOUC DANS LA RHODÉSIA

(*Bd of Trade J.*).

Les renseignements suivants concernant l'industrie du caoutchouc, dans les territoires de la Compagnie Anglaise de l'Afrique du Sud, sont extraits d'un rapport préparé pour cette Compagnie par M. Littleton Gell.

Il est dès à présent démontré que dans le nord-ouest et le nord-est de la Rhodésia, des étendues considérables produisent du caoutchouc d'une valeur commerciale très grande, tandis que dans la Rhodésia du Sud, la gomme indigène est trouvée en abondance dans la vallée du Sabi et le long du Zambèse.

Les questions à résoudre peuvent être classées dans l'ordre suivant :

1° Les mesures nécessaires à prendre pour préserver les sources de gomme ;

2° Les méthodes à suivre pour rendre cette industrie rémunératrice ;

3° Le développement futur et l'expansion de cette industrie, y compris l'abolition des méthodes désastreuses d'extraction et de préparation qu'emploient les indigènes ;

4° Les règlements administratifs concernant les demandes d'exploitation.

Les systèmes adoptés sur d'autres territoires pour la protection de l'industrie du caoutchouc, sont les suivants :

a) Les forêts dans lesquelles croissent les caoutchoucs sont considérées comme propriétés de l'Etat. Elles sont directement administrées et la gomme est recueillie par le Département des Forêts.

b) Bien que les forêts soient considérées comme propriétés nationales, l'entreprise particulière est cependant autorisée, sur certains terrains spécifiés, durant un laps de temps déterminé et sous des conditions absolument strictes.

c) Les forêts sont concédées à un propriétaire ou à plusieurs associés, et le développement de l'exploitation est laissé à l'action individuelle de chacun ; bien que, malgré cela, il reste dépendant en un certain degré d'un règlement législatif spécial.

d) Les forêts sont concédées au premier venu, lequel est soumis à des règlements plus ou moins effectifs en ce qui concerne la récolte et la vente de la gomme. Ce mode semble être le plus appliqué par l'Angleterre en dehors de l'Inde, et c'est, en vérité, le moins sage de beaucoup.

Les règlements existant dans les autres territoires africains fournissent quelques renseignements instructifs, bien qu'en général, ils semblent être très imparfaitement appliqués.

Etats du Congo. — *a*) L'extraction de la gomme sans autorisation spéciale est rigoureusement interdite.

b) Cette industrie est surtout exploitée par l'Etat lui-même, mais on accorde aussi des concessions pour extraire la gomme, dans certaines superficies délimitées, et pour une certaine période, les entrepreneurs étant tenus de se conformer en tout et pour tout aux règlements appliqués par le « Département des Forêts ».

c) Chaque année, le « Département des Forêts » ou bien le concessionnaire du terrain doit planter un certain nombre de nouveaux arbres, proportionnellement au poids de la gomme extraite. Si les concessionnaires négligent de mettre en valeur leurs plantations, le gouvernement se réserve le droit d'intervenir et de leur faire supporter toutes les dépenses occasionnées, et même au besoin de leur retirer la licence d'exploitation.

d) Il est absolument interdit d'abattre les caoutchoucs, à moins de pénalités très onéreuses.

e) L'extraction du caoutchouc des lianes est défendue, et aucune méthode ne doit être mise en pratique, si ce n'est celle de la saignée.

Des pénalités de 100 francs à 1 000 francs et un emprisonnement de dix jours à six mois peuvent être infligés, tous patrons, directeurs de compagnie et employés du gouvernement étant responsables des amendes encourues par leurs employés (1).

Lourenço-Marquez. — Un monopole de 25 ans a été octroyé pour la production et le commerce du caoutchouc, sur les terrains inoccupés dépendant de l'Etat. Les concessionnaires paient une redevance annuelle de 200 000 reis (*ce qui équivaut à* 44 £ 7 s. 11 d.) et s'obligent à planter 20 000 arbres tous les deux ans. Ils doivent aussi payer une contribution de 50 reis (= 2,65 d.) par kilogramme pendant sept ans, puis cet impôt s'élèvera à 75 reis (= 4 d.) par kilogramme pour les dix-huit dernières années. Ils sont exempts de tous autres impôts. A l'expiration de leur traité, ils peuvent, à leur gré et aux mêmes conditions, conserver le terrain déjà cultivé par eux.

La Compagnie de Mozambique défend à tout individu d'acheter le caoutchouc aux indigènes, ou de se le procurer par l'intermédiaire d'agents, sans s'être muni d'une autorisation spéciale annuelle, laquelle n'a cours que du 1er février au 31 août et coûte annuellement 3 £. On doit payer 30 reis (= 1 s 6 d.) par kilogramme, avant que le caoutchouc puisse quitter le district dans lequel il est recueilli, et un reçu de la douane doit toujours accompagner la marchandise. Tout acheteur ou extracteur de gomme doit tenir une comptabilité, servant à établir la quantité reçue chaque jour, et porter ses livres au magistrat du district, une fois par mois. Tout entrepôt de gomme en transit, soit par rivière, soit par terre, doit être ouvert à toute réquisition.

Lagos. — Le système de Lagos est basé sur cette théorie, que le possesseur de forêts, dans chaque tribu, en est reconnu propriétaire par les *Natives Authorities* (les chefs). Dans les districts où sont appliqués ces contrôles de *Natives Authorities*, nul ne peut recueillir de gomme sans une autorisation pour laquelle ont doit payer 5 L aux *Natives Authorities*, et 2 s. pour chaque charge de gomme. On ne peut inciser aucun arbre de moins de trois pieds de circonférence, ni à une distance de moins de trois pieds du sol. Il ne le peut être qu'une fois en dix-huit mois, et selon le mode prescrit par les *Natives Authorities*. On s'occupe aussi sérieusement de préserver les arbres de haute futaie. On ne peut abattre aucun arbre d'une circonférence de moins de neuf pieds, ni à moins de dix pieds du sol; un arbre à peu près semblable doit être replanté dans l'endroit le plus près possible, et cela dans les sept jours qui suivent. On doit payer 5 s. par arbre abattu, et l'autorisation d'abattre doit être obtenue des *Natives Authorities*.

Le Protectorat anglais de l'*Afrique Centrale* défend simplement le trafic du caoutchouc de liane et celui du caoutchouc obtenu par extraction des écorces à l'eau bouillante; elle impose 5 % de droit de transit sur la gomme pour l'entretien des routes, ce qui fait à peu près 1 1/2 d. par livre.

Une série de règlements immédiats est sur le point d'être appliquée dans la Rhodésia du Nord-Ouest, du Nord-Est et du Sud, afin de protéger la gomme indigène. En voici quelques exemples :

a) Un minimum d'âge et de circonférence sera exigé, au-dessous duquel un arbre ne pourra être incisé. Des dimensions spéciales seront choisies, variant avec l'espèce d'arbre et la localité. Dans ces conditions, et dès qu'on aura reçu des rapports sur la nature des plantations dominant dans chaque district, on pourra donner aux fonctionnaires tout pouvoir pour promulguer les règlements spéciaux à ce district.

b) Les époques auxquelles les caoutchoucs peuvent être incisés doivent être également fixées. Sauf exception, suivant les localités, il serait prudent de défendre d'inciser le même arbre, ou la même plantation d'arbres, deux années successives.

c) Un règlement général ordonnera que la gomme ne devra être obtenue que par incisions, qu'aucun arbre ne pourra être abattu et qu'aucune liane ne pourra être arrachée et bouillie. Cependant, pour éviter des rigueurs déraisonnables et pour tenir compte des circonstances locales, les fonctionnaires auraient tout pouvoir pour modifier ce règlement (1).

d) Il serait désirable que l'on réglemente la plantation de jeunes arbres à caoutchouc, plantation qui serait confiée à ceux-là mêmes qui extraient la gomme. La proportion de plants nouveaux serait fixée par les fonctionnaires, et l'on percevrait une redevance pour chaque arbre planté (2).

Ce système produit de fort bons résultats et le prix de revient en est très minime.

Si, dans certains districts, l'extraction du caoutchouc des lianes est autorisée, la proportion de nou-

(1) Un traité avec la France et le Portugal a imposé de 10 % la gomme exportée. En février 1898, on a imposé un droit additionnel de 50 centimes par kilogramme et une redevance de 200 L est exigible pour l'établissement d'un entrepôt de caoutchouc. Les indigènes qui ont l'autorisation d'extraire la gomme peuvent acquitter leurs impôts en payant à l'Etat 1/5 de la valeur de la gomme récoltée.

(1) Le caoutchouc de liane est considéré dans le nord-ouest de la Rhodésia comme un produit spécial au pays. Ce procédé ne doit pas être encouragé, à moins que cette gomme ne présente quelque avantage particulier sur les autres.

(2) Dans les districts boisés de l'Inde, la plantation systématique est assurée en payant une légère prime aux indigènes et en leur distribuant les graines dans la saison qui précède leur émigration des régions épuisées vers des régions vierges. On leur paie également de nouvelles primes pendant les trois ou quatre années qui suivent, pour le sarclage et l'entretien des plantations, jusqu'à ce que les jeunes arbres puissent se développer librement.

veaux plants doit être augmentée et ne doit pas être inférieure à 2 : 1.

e) Les arbres forestiers qui procurent de l'ombrage doivent aussi être protégés contre la destruction.

f) L'autorisation devrait être donnée aux fonctionnaires d'interdire absolument l'extraction ou la vente de la gomme dans un district pendant une période déterminée, comme mesure de répression dans le cas où les règlements n'auraient pas été observés ou simplement comme mesure de protection.

En ce qui concerne le futur développement de l'industrie, les points importants sont les suivants :

a) Replantation régulière d'arbres indigènes et protection des arbres donnant l'ombrage nécessaire dans les régions forestières.

b) Méthodes perfectionnées d'extraction et de préparation.

c) Introduction d'espèces supérieures dans les superficies cultivées.

d) Constitution d'une petite *Administration des Forêts*, dont un des membres aurait des connaissances spéciales concernant le caoutchouc.

BIBLIOGRAPHIE

L'électricité à la portée de tout le monde, par Georges Claude, Ingénieur, chef du service de vérification des installations à la compagnie Thomson-Houston. — 1 vol. gr. in-8 de 333 pages avec 178 figures. En vente à la Librairie Dunod, 49, quai des Gds-Augustins, Paris. Prix : 6 fr. Franco : 6 fr. 50.

L'Électricité, aujourd'hui, intéresse tout le monde. Combien de personnes — abonnés de stations centrales, administrateurs de sociétés industrielles, industriels, dessinateurs, ouvriers ou simples admirateurs de cette science merveilleuse — voudraient s'initier à ses secrets, se mettre au courant de ses étonnantes manifestations, mais reculent souvent devant les savantes équations des livres qui traitent cette question.

Pour toutes ces personnes, l'ouvrage très original que vient d'écrire un ingénieur bien connu par de nombreux et importants travaux, M. G. Claude, sera le bienvenu.

En 330 pages d'une lecture toujours intéressante, souvent amusante, dont le style familier ne nuit jamais au souci d'exactitude qui doit prédominer dans un ouvrage de vulgarisation scientifique, l'auteur passe en revue *toute l'électricité*, ses lois, ses applications industrielles et domestiques. Par des comparaisons frappantes avec des phénomènes connus, il fait comprendre au lecteur le moins initié le mécanisme des phénomènes électriques les plus étranges, sans faire intervenir les formules mathématiques dont la lecture exige des connaissances spéciales.

C'est, en un mot, une manière toute nouvelle de faire comprendre l'électricité que nous révèle l'auteur et nous ne pouvons que souhaiter à cet ouvrage, qui comble une regrettable la lacune de littérature scientifique, le succès qu'il mérite.

PETITES NOUVELLES

Solidarité universitaire, Siège social : Paris, Hôtel des sociétés savantes, 28, Rue Serpente, 28.

Il est fondé à Paris sous le nom de *Société Universitaire* une Société d'assistance mutuelle des étudiants français et étrangers.

Cette société a pour but de venir en aide aux étudiants, anciens étudiants et assimilés en leur procurant du travail en rapport avec leurs études.

Elle se charge de faire exécuter les travaux qu'on voudra bien lui confier, tels que : traductions, analyses, recherches bibliographiques, compilations, relevés et tracés de plans, planches, figures, schemas, etc., etc.

La société procure en outre des secrétaires particuliers, aides-médecins, interprètes près des malades étrangers, précepteurs, répétiteurs, sténographes, dactylographes, etc.

Un contrôle rigoureux sera exercé sur la répartition et la bonne exécution des travaux.

Pour tous les renseignements s'adresser, au Secrétariat de la *Solidarité Universitaire*, Hôtel des sociétés savantes, rue Serpente, 28, Paris.

LE COMITÉ

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

Saint-Amand (Cher). — Imp. BUSSIÈRE.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO DE MARS 1901
DE LA
MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

Réaction de l'organisme humain vis-à-vis des influences nocives ; causes des différences individuelles, par le Prof. Chiari.

Nouvelles recherches cliniques et expérimentales sur le favisme ; par G. Cipriani.

Physiologie :

Sur les vomissements provoqués par la chloroformisation et l'inhalation d'autres anesthésiques ; par le Prof. Sewin.

Pathologie interne :

Maladie de Barlow ou affection scorbutiforme chez un nourrisson ; par le Dr F. Cima. — Gobski : Orchite grippale. — Belogolovi : Pathogénie de l'utère infectieux aigu. — Einhorn : Syphilis de l'estomac.

Thérapeutique :

Sur le traitement des pleurésies séro-fibrineuses ; par le Prof. Sevashov. — Traitement de l'appendicite par les compresses alcoolisées ; par Filatov et Gold.

Sociétés savantes :

Sociétés de chirurgie, par le Dr M. Péraire.

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO D'AVRIL 1901
DU
MERCURE SCIENTIFIQUE

Avis divers 50
L'industrie du caoutchouc dans le bassin de l'Amazone 51
Industrie de l'albumine en Chine 52
Bibliographie 52
Le commerce de la France en 1900 . . . 53
Importation des produits chimiques en France 53
Exportation des produits chimiques français 53
Importation des teintures préparées et des couleurs en France 54
Exportation des teintures préparées et des couleurs françaises 54
Importation des teintures et tannins en France 55
Exportation française des teintures et tannins 55
Importation des huiles, gommes, résines et espèces médicinales en France . . . 56
Exportation française des huiles, gommes résines, espèces médicinales 56
Importation des minerais, métaux rares, houilles, bitumes, pétroles, etc., en France 57
Exportation française des minerais, métaux rares, houilles, bitumes, pétroles, etc. 57
Importation des sucres bruts raffinés et des mélasses en France 58
Exportation française des sucres bruts et raffinés 58
Importation des engrais, des os calcinés à blanc et du noir animal en France . 58
Exportation française des engrais, des tourteaux, des os calcinés à blanc et du noir animal 58
Importation des substances propres à la médecine et à la parfumerie en France . 59
Exportation française des substances propres à la médecine et à la parfumerie . 59
Petites nouvelles 59
Annonces 59-64

L'INDUSTRIE DU CAOUTCHOUC
DANS LE BASSIN DE L'AMAZONE

(*Journal of the Society of Arts*)

L'énorme consommation de caoutchouc des fabriques de bicyclettes a créé une forte hausse sur ce produit. La production ne pouvant suffire à la demande, les prix ont considérablement monté et l'on s'intéresse actuellement beaucoup à la préparation du caoutchouc dans toutes les parties du monde. La demande est si forte que, bien que dans le bassin de l'Amazone seulement la production ait passé de 8 635 tonnes en 1880 à 25 370 tonnes en 1899, le prix de la livre s'est élevé de 2 s. 6 d. à 4 s. 6 d. pendant le même laps de temps. Le vice-consul anglais à Manaos estime la production totale de caoutchouc du monde à 120 000 000 ou 130 000 000 de livres ce qui représente 15 000 000 livres sterling. Aujourd'hui on exploite les arbres à caoutchouc dans le Brésil, la Bolivie, l'Amérique centrale, l'Ouest et l'Est africain ; la Guinée, Madagascar ; les Indes et Ceylan en produisent aussi, mais en quantité beaucoup moindre. La région de l'Amazone exporte plus de la moitié de la quantité totale produite dans le monde. Il existe au Brésil diverses sortes d'arbres à caoutchouc. Dans l'état de Ceara, c'est le *Manhiot Glaziowii*, connu dans ces parages sous le nom de Maniçoba, qui est surtout exploité et l'on attache beaucoup de soin à sa culture. Dans l'état de Maranaho, le *Hancornia speciosa* ou Mangabeira commence à donner de bons résultats. Ces arbres n'ont pas beaucoup d'importance si on les compare à l'*Hevea Braziliensis* ou Seringueira auquel le bassin de l'Amazone doit sa prospérité actuelle. On rencontre l'*Hevea Braziliensis* dans les forêts qui couvrent les rives de l'Amazone et de ses affluents. Il ne frappe pas les yeux au milieu des variétés innombrables des arbres qui l'entourent et, souvent, il est difficile à découvrir. L'éclat particulier de ses feuilles trilobées et la blancheur de son écorce servent de guide aux regards expérimentés. Cet arbre atteint une hauteur de 70 à 100 pieds et, en général, lorsqu'il est en pleine croissance, une circonférence de 5 à 7 pieds à un yard au-dessus du sol. Il fleurit en janvier, les fruits commencent à tomber en mars si les arbres sont vieux, en mai s'ils sont jeunes. Les graines sont contenues, par groupes de trois ou quatre, dans une coque dure qui pend, par une petite tige, de l'extrémité des branches. Lorsqu'elles sont mûres, les coques explosent, souvent avec grand bruit, et les graines volent à de grandes distances ; aussi est-il difficile de s'en procurer. Il existe trois variétés de seringueira dans ces forêts. On les connaît sur les lieux sous les noms de seringueira « casca vermelha » (écorce rouge), « barriguda » (ventru) et « casca preta » (écorce noire). Le casca vermelha croît dans les régions des forêts les plus élevées et les moins humides. Le latex en est rare, épais et coule mal ; il est donc de peu de valeur. Le barriguda, ainsi nommé parce que le tronc augmente rapidement d'épaisseur vers la base, se trouve dans ces parties continuellement inondées qu'on nomme les « igapos » ; il donne en abondance un latex clair et aqueux de qualité inférieure. La troisième variété habite les régions où l'écoulement des eaux est possible, zone intermédiaire entre le haut pays et le marais permanent. C'est cet arbre qui fournit le caoutchouc du commerce. Le latex, ou, comme on l'appelle vulgairement, le lait de l'arbre est un suc laiteux circulant dans des canaux spéciaux entre les autres tissus. Dans le cas de l'hevea, ces canaux sont réunis entre eux et forment le « système laticifère ». Le latex diffère de la sève et probablement ne joue aucun rôle dans la nutrition du végétal. D'après certaines autorités, il constitue une réserve d'eau utilisable en cas de sécheresse. L'extraction du latex, telle qu'elle se fait actuellement, ne peut provoquer la mort de l'arbre, et l'expression commune que les arbres sont « saignés » à blanc ne correspond pas à la réalité. De fait, s'il est fréquent de rencontrer des arbres assez épuisés pour ne plus fournir de latex, il est rare d'en trouver qui en ait péri.

Le latex, tel qu'il sort de l'écorce, est d'un blanc pur, il ressemble au lait soit comme couleur, soit comme composition ; c'est, en effet, une émulsion où le caoutchouc remplace le beurre. La partie fluide est constituée par de l'eau qui contient, en très faible proportion, des matières albuminoïdes, des acides organiques et des phosphates.

On extrait le latex en incisant l'écorce des arbres. Une fois l'incision faite, le latex coule durant trois ou quatre heures, puis il s'arrête de lui-même. L'incision ne doit pas pénétrer au-delà de l'écorce qui, généralement, est épaisse de 3/8 de pouce ; dans ce but on emploie une très petite hache qui s'élargit rapidement en coin à partir du bord tranchant, de sorte que la forme de l'instrument empêche qu'il entaille trop profondément. La hache est généralement large de 3/4 de pouce. L'habitude est de s'en servir en frappant un coup de revers, de façon à faire à l'écorce une entaille oblique. Il est probable qu'il serait préférable de se servir d'un ciseau et d'un maillet et de faire une incision en forme de V ; de récentes expériences effectuées à Henaratgoda ont, du reste, montré l'avantage de ce mode de faire. Une fois l'entaille faite, on place, juste au-dessous, une capsule d'étain pouvant contenir environ quatre onces et servant à recueillir le latex. On opère en faisant entrer dans l'écorce le bord tranchant de la coupelle jusqu'à ce qu'elle soit bien fixée. On fait ainsi dans l'écorce, une seconde blessure qui ne sert à rien, mais on n'a pas indiqué de meilleure méthode. En quelques endroits on creuse dans l'écorce une longue rainure et on conduit le lait, au moyen d'une rigole d'argile, dans un récipient placé au pied de l'arbre. Ce procédé épuise beaucoup les arbres et n'est plus guère employé.

Ordinairement, on incise l'écorce avec la hache à six ou sept pieds au-dessus du sol. A la même hauteur et à 8 pouces environ de la première, on fait une seconde incision et ainsi de suite tout autour de l'arbre. Le jour suivant on fait de nouvelles entailles

au-dessous des premières, et ainsi de suite jusqu'à ce que l'on arrive au pied. On recommence ensuite à partir du haut en intercalant les entailles entre les précédentes. Un arbre qui porte sept coupelles est considéré comme très riche, et bien qu'on en trouve qui en ont huit ou neuf, la moyenne est de quatre à cinq.

Un fois le latex obtenu, on prépare le caoutchouc de diverses manières. Mais la seule méthode recommandable est celle qui consiste à chasser l'eau par évaporation et obtenir ainsi le caoutchouc solide. Il faut s'attacher à ce qu'il reste le moins d'eau possible, car la putréfaction des matières qu'elle renferme est extrêmement nuisible aux qualités élastiques du caoutchouc et, par conséquent, diminue sa valeur marchande. Dans le bassin de l'Amazone, on allume un feu sur le sol et on le recouvre d'une cheminée spéciale en forme d'entonnoir. Par l'extrémité rétrécie, qui est ouverte, sortent la fumée et les gaz chauds. On y brûle du bois dur d'arbres qui poussent auprès des huttes des travailleurs. On emploie aussi parfois les noix de l'Urucury (*attalea excelsa*); leur fumée contient un peu d'acide acétique et de créosote qui sont très efficaces pour prévenir la putréfaction du caoutchouc. Mais c'est une erreur de croire que tout le caoutchouc, ou la plus grande partie de celui qui vient de l'Amazone, est traité de cette façon. Au contraire, il est très rare qu'on se donne la peine de chercher ces noix, on préfère ramasser dans le voisinage les bois nécessaires afin de s'épargner du travail. Les feux une fois allumés, lorsque un bon courant de gaz chauds se dégage de la cheminée, l'ouvrier s'assied auprès sur un petit tabouret. A sa portée, le latex est placé dans un récipient. De la main droite il tient une palette de bois, de la gauche une petite calebasse. Il plonge la calebasse dans le récipient et verse un peu de latex sur la palette puis il fait tourner celle-ci dans la fumée qui sort de la cheminée. Une fois le latex séché en couche sur la palette, il répète la même opération. Peu à peu il se forme ainsi une « balle » ou un « gâteau » de caoutchouc solide. Dans quelques régions ou l'on a l'habitude de préparer des balles assez grosses, on installe un pivot pour faire tourner la palette au-dessus de la cheminée.

On additionne souvent le latex du suc d'un arbre nommée « macaranduba » (*Mimusops elata*) et plus souvent encore d'un autre arbre appelé « amapa ». Cette fraude est très nuisible à la qualité du caoutchouc produit.

On fabrique trois sortes de caoutchouc dans le bassin de l'Amazone : qualité fine, moyenne et « sernamby ».

Le caoutchouc fin a été bien fumé et ne s'est absolument pas putréfié. Le caoutchouc moyen a été brûlé pendant la fumigation ou insuffisamment fumé et s'est putréfié. Cela n'est dû qu'à la faute de l'ouvrier qui aurait pu l'éviter. Le « sernamby » est le « negro-head » du commerce, il est mélangé de boue, de morceaux arrachés à l'écorce de l'arbre et autres impuretés.

INDUSTRIE DE L'ALBUMINE EN CHINE

(*Chamber of Commerce J.*, 225).

Le *Handels Museum* parle d'une nouvelle industrie, établie à Hankow, qui a récemment fait de grands progrès. Il s'agit de la production du blanc d'œuf qui consiste à séparer le blanc du jaune. Le blanc d'œuf s'emploie non seulement dans un grand nombre de branches de l'industrie, mais il joue un rôle important dans la préparation des cuirs.

En Chine, les fabricants d'albumine se servent de toutes espèces d'œufs d'oiseaux, mais les œufs de cane, qui sont particulièrement riches en blanc, sont les plus recherchés. Dans une usine d'albumine, les œufs sont tout d'abord cassés afin de séparer le jaune du blanc, puis on verse les jaunes dans un grand réservoir en y ajoutant du sel afin d'empêcher la fermentation, et l'on remue bien régulièrement à l'aide d'une sorte d'agitateur en bois ; aussitôt qu'on a obtenu un mélange bien homogène et que le sel nécessaire a été ajouté, le jaune est expédié en barils. Le blanc d'œuf est exposé à l'air dans des tonneaux, dans une pièce bien chauffée. Ces tonneaux sont munis de robinets, afin de permettre au blanc d'œuf de couler facilement. Quand il a atteint un certain degré de fermentation, on le laisse à découvert dans de petits récipients en zinc. Plus tard, on le soumet, dans une chambre de dessiccation, à une température plus élevée grâce à laquelle il est transformé en pains secs qui peuvent facilement se détacher en morceaux. Ces pains sont mis en caisses et expédiés en Europe. Les premières usines de blanc d'œuf à Hankow ont été établies par des maisons allemandes. Il y a maintenant cinq maisons qui s'occupent de cette fabrications ; trois allemandes, une autrichienne et une française qui, prises dans leur ensemble, opèrent chaque jour sur 300 000 à 310 000 œufs.



BIBLIOGRAPHIE

La librairie Gauthier-Villars (55, quai des Grands-Augustins) vient de publier, comme chaque année, l'*Annuaire du bureau des Longitudes* pour 1901. — Ce petit volume compact contient comme toujours une foule de renseignements indispensables à l'ingénieur et à l'homme de Science. Parmi les notices de cette année, signalons tout spécialement celle de M. A. Cornu sur **Le transport électrique de la force** ; celle de M. P. Poincaré sur **Le projet de revision de l'arc du méridien de Quito** et enfin la notice historique sur **L'établissement du système métrique**, par M. Bassot. In-8 de près de 800 pages avec 3 cartes magnétiques : 1 fr. 50 (franco, 1 fr. 85).

Le Commerce de la France en 1900

IMPORTATION DES PRODUITS CHIMIQUES EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances.	1900. kilog.	1899. kilog.	1900. Francs.
Brome	45.500	49 264	204.750
Bromures	9.800	7.575	46.550
Iode brut ou raffiné	400	576	10.400
Iodures et iodoforme	—	453	—
Phosphore blanc	4.300	1.098	19.350
Acides acétique	154 300	400 014	38.575
Acides arsénieux	527.200	598 872	247.784
Acides borique	387.400	542.677	189.821
Acides chlorhydrique	1 962.500	1.905.168	78.500
Acides citrique liquide (jus de citron naturel ou concentré)	2.348.100	1.934.571	1.197.531
Acides citrique cristallisé	800	565	2.400
Acides gallique cristallisé	3.600	3.789	13.320
Acides nitrique	1.139 600	1.231.655	216.524
Acides oléique	2.886.700	1.995.975	1.096.946
Acides oxalique	680.300	499.273	476.210
Acides stéarique	1.922 700	123.574	1.691.976
Acides sulfurique	4.244.600	4.585.634	169.784
Acides tannique	410.000	312.060	410.000
Acides tartrique	149.800	172 487	356 524
Extrait de châtaignier, etc.	1.735.500	1.663.866	295.035
Oxydes de cobalt safre, smalt et azur	67.100	78.690	181.170
Oxydes de cobalt pur	8 600	8 277	172.000
Oxydes de cuivre	84.700	36 474	110.110
Oxydes d'étain	46.100	168.403	122.626
Oxydes de fer	1.021.800	1.107.369	143.052
Oxydes de plomb	1.284.200	1.807.398	290.732
Oxydes d'urane	36.100	44.177	767.125
Oxydes de zinc	1.743.200	1.764.941	906 464
Bioxyde de barium	471.000	547.618	471.000
Ammoniaque (alcali volatil)	148.100	133 986	28 130
Potasse et **Carbonate** de potasse	2.767.900	2.779.553	1.245 555
Cendres végétales vives ou lessivées	73.000	1.606	2.190
Salin de betteraves	904 100	1.156.557	135.615
Soude caustique	1.062.300	1.493.872	254.952
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) brute	2.700	3.509	162
Soude naturelle ou artificielle raffinée, Sel de soude	159.200	159.663	14.328
Soude naturelle ou artificielle raffinée, Cristaux de soude	383.400	191.419	19.170
Natron	17.200	24.891	516
Bicarbonate de soude	513.100	863.002	107.751
Sels de soude non dénommés	472.900	349.196	42 561
Sel marin, sel de saline et sel gemme bruts ou raffinés autres que blancs	308.700	415.092	463.050
Sel marin, sel de saline et sel gemme raffinés blancs	4.400	6.026	11 000
Sels ammoniacaux bruts	14.687.600	11.877.218	3.378.148
Sels ammoniacaux raffinés	517.800	324.082	517.800
Sels d'étain	8.900	4 515	15.180
Sels de plomb, produits chimiques et couleurs à base de plomb non dénommés	122.700	87.262	66.258
Acétate de plomb	60.000	29.462	33.600
Alcool méthylique	101.300	50.763	56.728
Alumine anhydre	—	7	—
Alun d'ammoniaque ou de potasse	74.700	34.118	8.964
Alunite calcinée ou moulue	—	—	—
Hydrate d'alumine	23 800	19.713	7.140
Borax mi-raffiné ou raffiné	110.900	123.119	44 360
Borate de chaux	3.474.800	1.343.990	521.220
Carbonates de magnésie	161.700	198.531	82.467
Carbonates de plomb	1.739 500	2.029.480	817.565
Permanganate de potasse	25.700	163.549	30 069
Chlorures de chaux	1.214 600	1 886.536	170.044
Chlorures de potassium	13.524.100	13.333.603	2.299.097
Chromates de plomb	38.500	37.631	38.500
Chromates de potasse et de soude	3.283.300	3.159.970	2.199.811
Éther acétique et sulfurique	1.600	2 842	2.400
Chloroforme	200	3.496	480
Collodion	2.200	2.131	4.400

EXPORTATION DES PRODUITS CHIMIQUES FRANÇAIS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations.	1900. kilog.	1899. kilog.	1900. Francs.
Brome	1.300	396	4 095
Bromures	10.700	3.573	35.524
Iode brut ou raffiné	300	482	6.240
Iodures et iodoforme	42.200	30.257	945.280
Phosphore blanc	242 800	227.977	764.820
Phosphore rouge	57 700	43.157	367.549
Acides acétique	242 300	340.657	101.766
Acides arsénieux	22.600	13 386	10.622
Acides borique	271.400	301.596	157.412
Acides chlorhydrique	1.284.800	2.371 440	64.240
Acides citrique liquide (jus de citron naturel ou concentré)	54 500	25.016	27.795
Acides citrique cristallisé	165.800	167.176	447.660
Acides gallique cristallisé	6 600	33.441	23.100
Acides nitrique	984.900	1.288.151	187.131
Acides oléique	2.968.400	5.163 443	1.127.992
Acides oxalique	3.600	23.480	2 412
Acides stéarique	713 800	779.053	628.144
Acides sulfurique	3.908.600	4.701.063	195.430
Acides tannique ou tanin	61 700	12.987	120.932
Acides tartrique	483 300	754 268	1.174.419
Extraits de châtaignier ou autres sucs tanins extraits des végétaux	30 666 100	31 821 792	5.213.237
Oxydes de colbat safre, smalt et azur	9 500	6.542	25.650
Oxydes de colbat pur	6.600	4.825	118.800
Oxydes de cuivre	9 000	11.320	12.510
Oxydes de fer	136.300	87.384	19.082
Oxydes de plomb	368.600	321.948	169.556
Oxydes de zinc	2.064.900	1.903.323	1.135.695
Bioxyde de barium	44.500	26.873	41.830
Ammoniaque (alcali volatil)	116.300	201.764	22.097
Magnésie calcinée	32.700	57.186	45.780
Potasse et **Carbonate** de potasse, Angleterre	3 007.400	3.411.896	
Potasse et **Carbonate** de potasse, Belgique	5.300.600	5.818.977	
Potasse et **Carbonate** de potasse, Autres pays	469.500	1.349.035	
TOTAUX	8.777.500	10.579.908	3.159.900
Cendres végétales vives ou lessivées	27.900	11.407	837
Salin de betterave	353 800	879.600	42.456
Soude caustique	16.149.400	6.591.990	3.875.856
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) brute	1.344 900	1 211.068	80.694
Soude naturelle ou artificielle raffinée, Sel de soude	38.000.900	40.551.088	3.420.081
Soude naturelle ou artificielle raffinée, Cristaux de soude	2.594.900	3.307.217	155.694
Natron	19.300	19.587	772
Bicarbonate de soude	116 600	87.740	24.486
Sels de soude non dénommés	732.500	264.055	65.925
Sel marin, sel de saline et sel gemme bruts ou raffinés autres que blancs	1.303.122	1.279.838	1.954.683
Sel marin, sel de saline et sel gemme raffinés blancs	447.653	387.837	1.119.133
Sels ammoniacaux bruts	2.711.900	2.104.839	623.737
Sels ammoniacaux raffinés	107.100	145.689	96.390
Sels de cobalt	—	258	—
Sels d'argent	1.000	2.674	52.500
Sels d'étain	42.100	80.788	71.570
Sels de plomb, pr. chim. et coul. à base de plomb non dénom.	50.700	28.301	27.378
Acétates de cuivre brut	186.500	156.889	192.095
Acétates de cuivre raffiné, en poudre	227.100	201.106	295.230
Acétates de cuivre cristallisé	248.800	273.325	447.840
Acétates de fer (Voir Pyrolignites.)			
Acétates de plomb	4.500	8.863	2.520
Acétates de soude	364.300	540.472	98.361
Alcool méthylique	570.500	674.281	319.480
Alumine anhydre	—	258	—
Alun d'ammon. ou de potasse	165.900	285.161	21.567

Importation (Suite).

Marchandises et provenances.	1900. kilog.	1899. kilog.	1900. francs.
—			
Glycérine	400.300	242.997	360.270
Nitrates de potasse	1.929 300	1 015.273	829.599
Nitrates de soude, Chili	285.549 900	261.363 402	
Nitrates de soude, Autres pays	62.800	25.086	
Totaux	285.612.700	261.388.488	51.410.286
Oxalate de potasse	68.100	64.150	61.290
Silicate de soude ou de potasse	95 000	149.805	8.550
Sulfates d'alumine	2.105.400	2 500.879	189.486
Sulfates de cuivre	22.820.000	21.727.066	12 094.600
Sulfates de fer	1.588.500	1.699.043	79.425
Sulfates de magnésie calciné	1.644.800	1.867 592	115.136
Sulfates de potasse	4.833.000	4 297 176	1.063.260
Sulfates de soude	263.009	144.765	10.520
Sulfate et autres sels de quinine	—	59	—
Sulfite et bisulfite de soude	124.300	63.019	14.916
Hyposulfite de soude	7.600	7.796	1 368
Sulfure de mercure en pierres	—	—	—
Sulfure de mercure pulvérisé	22.100	21.693	143 650
Tartrates de potasse, Lie de vin	7.650 600	7.667 595	1 683.132
Tartrates de potasse, Tartre brut	2.503.200	2.045.694	3.504 480
Tartrates de potasse, Cristaux de tartre	100 900	91.381	149 332
Tartrates de potasse, Crème de tartre	87 500	181 487	149.625
Prussiate de potasse	13 200	12 022	20.460
Superphosphates de chaux	61.144.900	81.475.440	3.668 694
Engrais chimiques	78.704 300	90.156.274	7.870.430
Produits dérivés du goudron de houille. Produits obtenus directement par la distillation du goudron de houille	35.825.800	48.386.528	3.582.580
Produits dérivés du goudron de houille. Produits dérivés des produits de la distillation de la houille	2.055.800	1.803.897	7.195.300
Celluloïd brut en masse, en plaques ou en feuilles	149.400	144.612	821.700
Produits chimiques non dénommés à base d'alcool, Kil.	51 200	52.402	821 760
Produits chimiques non dénommés à base d'alcool, Fr.	306 100	204.820	306 100
Produits chimiques non dénommés autres, Id.	6.000	5.273	333 360
Produits chimiques non dénommés autres, Fr.	6.343.800	5.772.763	6.143.800

IMPORTATION DES TEINTURES PRÉPARÉES
ET DES COULEURS EN FRANCE
(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1900. kilog.	1899. kilog.	1900. francs.
—			
Cochenille	347.900	317.191	869.750
Kermès animal	600	3.090	750
Indigo. Indes anglaises	572.700	532.055	
Indigo. Autres pays	254.300	259.874	
Totaux	827 000	791.929	9.097.000
Indigo-Pastel, indigue, inde-plate et boules de bleu	—	—	—
Cachou en masse	5.341.900	5.209.350	2.991.464
Rocou préparé	150.500	244.179	102.340
Orseille préparée humide en pâte	10 900	14.652	5.232
Orseille préparée sèche (Cudbéard ou extraits)	3.300	68	5.016
Extraits de bois de teintures et d'autres espèces tinctoriales, Garancine	600	11.379	690
Extraits de bois de teintures et d'autres espèces tinctoriales, Autres	174.200	147.586	174 200
Teintures dérivées du goudron de houille, Acide picrique	100	1.859	260
Teintures dérivées du goudron de houille, Alizarine artificielle	286.900	354.152	745.940
Teintures dérivées du goudron de houille, Autres	971.000	817.225	4.757.900
Outremer	159.800	131.303	191.750
Bleu de Prusse	71.000	46.738	177.500

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations	1900. kilog.	1899. kilog.	1900. francs.
—			
Alunite calcinée ou moulue	—	142	—
Borax. brut	368.300	521.695	132.588
Borax. mi-raffiné ou raffiné	167 500	328 266	67.000
Borate de chaux	23.700	10 670	3.555
Carbonates de magnésie	19.600	15.321	10.780
Carbonates de plomb	166.900	212.558	78.443
Chlorates de potasse	966 300	434.413	657.084
Chlorates de soude, de baryte et autres	605.500	870.742	768.985
Permanganate de potasse	1.600	21 416	1.872
Chlorures de chaux	14.548.900	14.416.324	2.473 313
Chlorures de magnésium	18.800	41.116	1.128
Chlorures de potassium	239.500	224.768	38.320
Chromates de plomb	2.200	14.868	2.200
Chromates de potasse et de soude	30.900	17.375	22 248
Éther acétique et sulfurique	32.800	62.598	48.872
Chloroforme	3.700	4.879	9.435
Collodion	2.500	1.362	4.250
Glycérine	7.445.400	8.275.532	7.668.762
Kermès minéral	359.200	222.187	610.640
Nitrates de potasse	978 300	1.022 210	430 452
Nitrates de soude	5.606.700	6.348 764	1.009 206
Oxalate de potasse	5 600	18 204	5 0[illegible]0
Pyrolignite de fer	779 100	838.206	38.955
Pyrolignite de plomb	1.100	486	462
Pyrolignite de chaux	19.300	142.890	3.667
Silicates de soude ou de potasse	505.100	507.229	50.510
Sulfates d'alumine	102.700	32.850	9.243
Sulfates de cuivre	1.813.200	1.271.401	997 260
Sulfates de fer	1.046.100	1.534.786	52.305
Sulfates de magnésie calcinée	459.600	749.507	36.768
Sulfates de potasse	334.400	525.920	73.568
Sulfates de soude	18.098.900	20.111.130	904 945
Sulfates de zinc	12.200	23.715	1.708
Sulfate et autres sels de quinine	34.200	30.120	1.368.000
Hyposulfite de soude	65.800	25.654	11.844
Sulfure de mercure pulvérisé	1.400	1.637	8 554
Tartrates de soude, Lie de vin	657.800	751.231	144.716
Tartrates de soude, Tartre brut	6.545.200	5.589.501	8.836.020
Tartrates de soude, Cristaux de tartre	6.800	8.102	10.404
Tartrates de soude, Crème de tartre, Angleterre	1.882 600	2.009 711	
Tartrates de soude, Crème de tartre, Autres pays	1.652.800	1.591.918	
Totaux	3.535.400	3.601.629	6.045 534
Tartrates de soude, Autres	3.200	1.569	7.200
Prussiate de potasse	641.000	444 678	935.8[illegible]0
Superphosphate de chaux	68.878.200	64.450.530	4 821.474
Engrais chimiques	130.454 300	108.634.026	13.045.430
Produits chimiques dérivés du goudron de houille. Produits obtenus directement par la distillation du goudron de houille	2.044 300	1.430.014	572.404
Produits chimiques dérivés du goudron de houille. Produits dérivés des produits de la distillation de la houille	370 400	392.279	637.088
Celluloïd brut	170.900	166.317	1.230.480
Produits chimiques non dénommés à base d'alcool	54.000	31.284	552.960
Produits chimiques non dénommés autres	8.462.500	7.785.042	3.638.875

EXPORTATION DES TEINTURES PRÉPARÉES
ET DES COULEURS FRANÇAISES
(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1900. kilog.	1899. kilog.	1900. francs.
—			
Cochenille	245.300	228.369	613.250
Kermès animal	1.000	1.861	1.250
Indigo	278.500	327.986	2 603.975

Importation (Suite).

Marchandises et provenances	1900. kilog.	1899. kilog.	1900. francs.
Carmins communs	2.700	1.755	13 500
Carmins fins	100	110	4.000
Vernis. à l'alcool	14.300	12.604	35.750
Vernis. à l'essence, à l'huile ou à l'essence et à l'huile mélangées	1.239.200	1.055.415	1.858.800
Encre à dessiner en tablettes	6.500	3.165	65.000
Encre à écrire ou à imprimer	54.900	47.539	109.800
Noir d'imprimeur en taille-douce	6.200	9.222	9.920
Noir d'Espagne et de fumée	1.438.600	1.230.992	474.738
Noir minéral naturel	274.400	155.153	38.416
Crayons simples en pierres	74.500	108.188	67.050
Crayons composés à gaine de bois	114.300	115.203	342.900
Mines pour crayons (noires et de couleur)	1.000	1 070	1.000
Charbons préparés pour éclairage électrique	112 800	44.442	225.600
Ocres broyées ou autrement préparées	674.900	567.509	40.494
Terres de Cologne, de Cassel, d'Italie, de Sienne et d'Ombre	256.700	203.872	46.206
Verts de Schweinfurt et verts métis, cendres bleues ou vertes	12.400	17.440	12.648
Verts de montagne, de Brunswick, et autres verts résultant du mélange du chromate de plomb et du bleu de Prusse	103.900	73.571	35.326
Talc pulvérisé	3.550.400	4.020.326	177.520
Couleurs broyées à l'huile	63.600	70.885	45.792
Couleurs en pâte, préparées à l'eau pour papiers peints	54.500	110.780	36 515
Couleurs non dénommées. Kil.	57.400	74.924	207.788
Couleurs non dénommées. Fr.	574.100	445.732	574.100

IMPORTATION DES TEINTURES
ET TANNINS
EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1900. kilog.	1899. kilog.	1900. francs.
Garance en racine, moulue ou en paille	237.500	215.352	106.875
Curcuma en racine	234.400	314.146	128.920
Curcuma en poudre	4.900	6.532	2.646
Quercitron	742.100	1.005.828	89.052
Lichens tinctoriaux	168.100	200.713	58.835
Écorces à tan, moulues ou non. Belgique	503.700	584.454	
Algérie	4.319.600	3.851.685	
Autres pays	1.010.100	1.038.996	
Totaux	5.833.400	5.439.135	583 340
Sumac, Fustet et épine-vinette. Écorces, feuilles et brindilles. Italie	4.508.700	5.183.474	
Autres pays	217.500	1.304.742	
Totaux	4.726.200	6.488.216	1.134.288
moulus. Italie	3.517.300	3.437.794	
Autres pays	429.600	207.013	
Totaux	3.946.900	3.644.807	1.026.194
Noix de galle et avelanèdes entières concassées ou moulues. Turquie	2.453.300	1.362.628	
Autres pays	3.379.700	1.364.532	
Totaux	5.833.000	2.727.160	9.332.800

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations	1900. kilog.	1899. kilog.	1900. francs.
Indigo-Pastel, indigue, inde plate et boules de bleu	114.000	167.396	155.040
Cachou en masse	109 700	152.780	61.432
Rocou préparé	146.300	166.451	99 484
Orseille préparée humide en pâte	52.900	60.445	25.392
Orseille préparée sèche (cudbéard ou extrait)	18.200	18.864	27 664
Extraits de bois de teinture et d'autres espèces tinctoriales. Garancine	86.700	75.555	99.705
Autres. Allemagne	6.328.200	8.452.651	
Autres. Belgique	2.454.500	2.028.965	
Autres. Angleterre	1.359.300	1.495 832	
Autres. États-Unis	668.200	820.587	
Autres. Autres pays	4.440.000	5.406.085	
Totaux	15.250.200	18.204.130	12.962.670
Teintures dérivées du goudron de houille. Alizarine artificielle	1 200	42 112	1.632
Acide picrique	2.200	1.752	4.576
Autres	508.300	663.997	1.519.817
Outremer	1.109.100	986.791	1.009.281
Bleu de Prusse	52.100	59 431	110.452
Carmins communs	4.700	7.274	18 800
Carmins fins	5 400	5.828	172.800
Vernis à l'alcool	116.400	119.587	285.180
Vernis à l'essence, à l'huile ou à l'essence et à l'huile mélangées	1.038.000	916.792	1.017.240
Encre à écrire ou à imprimer	1.764.800	1.729.085	2.823.680
Noir d'ivoire	5.100	1.891	4.131
Noir d'imprimeur en taille-douce	300	57	480
Noir de fumée	546.300	526.933	180.279
Noir minéral	52.000	47.979	7.280
Crayons composés à gaine de bois	161.000	41.258	434.700
Charbons préparés pour l'éclairage électrique	561.000	642.402	1.009.800
Ocres broyés ou autrement préparés	24.321.200	23.459.245	1.459.272
Verts de Schweinfurt et vert métis, cendres bleues ou vertes	55.800	52.654	56.916
Verts de montagne, de Brunswick et similaires	13.700	31.688	4.658
Talc pulvérisé	7.250.200	4.955.364	435.012
Couleurs fines pour tableaux	10.000	4.489	81.750
Couleurs broyées à l'huile	2.049.200	2 137.619	1.475.424
Couleurs en pâtes, préparées à l'eau, pour papiers peints	193.800	282.160	129.846
Couleurs bronze en poudre ou en paillettes, brocart ou produits assimilés au brocart	43.700	—	279.680
Couleurs non dénommées	350.800	456 985	1.024.336

EXPORTATION FRANÇAISE DES TEINTURES
ET TANNINS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1900. kilog.	1899. kilog.	1900. francs.
Garance en racine moulues ou en paille	19.800	19.062	10 692
Curcuma en racine	46.700	109.328	25.685
Curcuma en poudre	3.800	5.200	2.052
Quercitron	74.000	2.874	8.880
Lichens tinctoriaux	43.800	10.679	15.330
Écorces à tan, moulues ou non. Belgique	9.677.000	10.964.849	
Allemagne	21.137.600	25.506.594	
Suisse	5.416.700	6.330.579	
Autres pays	4.194 700	4.636.681	
Totaux	40.426.000	47.438.703	4.244.730

Importation (Suite).

Marchandises et provenances —	1900. kilog.	1899. kilog.	1900. francs
Libidibi et autres gousses tinctoriales	309.900	314.761	53.782
Safran. Espagne	63.500	53.675	
Safran. Autres pays	600	688	
Totaux	64.100	54.363	4.807.500
Autres teintures et tanins	427.200	355.897	76.896

Exportation (Suite).

Marchandises et provenances —	1900. kilog.	1899. kilog.	1900. francs.
Sumac fustet et épine vinette — Écorces, feuilles et brindilles	133.400	231.759	18.676
Sumac fustet et épine vinette — moulus	55.100	124.260	4.959
Noix de galle et avelanèdes entières concassées ou moulues.	230.900	78.970	369.440
Libidibi et autres gousses tinctoriales	65.100	18.949	11.718
Safran	32.000	28.300	3.040 000
Autres teintures et tanins	132.500	277.154	23.850

IMPORTATION DES HUILES, GOMMES

RÉSINES ET ESPÈCES MÉDICINALES EN FRANCE

(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances —	1900. kilog.	1899. kilog.	1900. francs.
Huiles fixes pures — d'olive. — Espagne	1.683.800	2.132.698	
Italie	2.080.600	5.697.675	
Algérie	6.566.700	3.287 257	
Tunisie	6.235.000	16.390.796	
Autres pays	156 800	190.780	
Totaux	16.722 900	27.699.206	8.361.450
de palme. — Côte oc. d'Af	1 410.500	491.358	
Poss. angl. d'Af. (Partie occid.)	11.796.800	10.375.055	
Autres pays	9.188.400	8.511.980	
Totaux	22.395.700	19.378.393	7.614.538
de coco, de touloucouna, d'illipé et de palmiste	802 700	840.905	337.134
de ricin et de pulghère	4.400	23.595	1.760
de lin	227.900	211.015	68.370
de ravison	6.200	8 855	3.596
de coton	49.361.700	72.830 514	19.251.063
de sésame	10.700	7.356	4.387
d'arachides	900	2.107	360
de colza	11.000	40.882	5.280
de moutarde	—	—	—
d'œillette	1.000	1.992	830
de pavot	—	3	—
de navette	26 800	25.096	17.956
autres	22 500	20.780	12.600
Huiles fixes aromatisées	1.100	697	11.550
Huiles volatiles et essences — de rose	3 213	1.511	2.731.050
de géranium rosat	3.500	21.962	122.500
toutes autres	335.000	292.132	11.725.000
Cire végétale de carnauba, de myrica et autres	386.700	432.977	386.700
Gommes pures — d'Europe	22.000	30.173	15.400
exotiques	5.162.200	7.015.924	5.884.908
Gemmes et résines brutes, colophanes, brais, poix, pains de de résine et autres produits résineux indigènes	443 800	566.448	35.504
Goudron végétal	2.988.600	2.152.366	388.518
Huile de résine	36.400	44.289	5.824
Résines et autres produits résineux exotiques autres que de pin et de sapin — Scammonée	2.000	2.112	73.920
Autres	2.339.100	2 591.008	5.262.975
Essences de térébenthine	112.200	109.860	86.394
Baumes. — Benjoin	24.400	79.389	68.808
de copahu	10.200	8 262	42.636
autres	56 300	53 979	360.320
Sucs d'espèces particulières — Camphre brut	797.200	612.152	2.040 832
Camphre raffiné	68.200	35.626	245.520
Caoutchouc et gutta-percha bruts, ou refondus en masse	6.314.700	6.128.444	52.790.892

EXPORTATION FRANÇAISE DES HUILES

GOMMES, RÉSINES, ESPÈCES MÉDICINALES

(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations —	1900. kilog.	1899. kilog.	1900 francs.
Huiles fixes — d'olive	6.600.700	8.645.116	3.894.413
de palme	323.600	388.529	129.440
de coco, de touloucouna d'illipé et de palmiste	10.508.600	11.010.119	4.728.870
de lin	2.438.900	2.164 804	756.059
de coton	1.834.100	2.868 590	733.640
de sésame	13 230 500	12.368 676	5.689.115
d'arachides	5.125.700	4 921 989	1 999 023
de colza	3.332.300	3 839.441	1.132.982
d'œillette	1 184.300	990.916	627.679
de ricin et de pulghère	5.007.700	8.712.136	2.503.850
de pavot	341.300	370.101	153.585
de ravison	67.300	137.030	32.977
autres	1.658 500	1.847 276	663.400
Huiles fixes aromatisées	20.000	12.476	166.800
Huiles volatiles ou essences — de rose	3.200	1.791	1.360.000
de géranium-rosat	25.900	25.805	725.200
autres	468.900	426.853	13 129.200
Cire végétale de carnauba, de myrica et autres	12.900	10.122	12.900
Gommes pures — d'Europe	101.400	153.185	70.980
exotiques — Angleterre	1 354.200	1.638.402	
Autres pays	2.445.800	2.062 603	
Totaux	3 800 000	4 701.005	4.332 000
Gemmes et résines brutes, colophanes, poix, pains de résine, et autres produits résineux indigènes	24.397.300	17 517.621	1.951.784
Goudrons	665.800	827.519	106.528
Huile de résine	655.300	725.016	91.742
Résines et autres produits résineux exotiques autres que de pin et de sapin — Scammonée	1.400	504	51.744
autres	383.700	392 822	863.325
Essence de térébenthine	3.038.500	3.783 245	1.975.025
Baumes — Benjoin	27.200	33.152	76.704
de copahu	1.900	1.301	7.942
autres	5.500	3.363	35.200

Importation (Suite).

Marchandises et provenances	1900. kilog.	1899. kilog.	1900. francs.
Sucs d'espèces particulières. Glu	2 500	12.509	3.175
Manne	22.900	34.003	73.280
Aloès	42.200	43 886	20.256
Opium	8 200	10 159	180.400
Jus de réglisse	536.100	415.549	584.349
Sarcocolle, kino et autres sucs végétaux desséchés	1.300	1.163	3.120
Racines Guimauve et althéa	6.600	13.038	6.270
Réglisse	2.577.800	2.655.984	1.031.120
autres	1.143.200	1.148.714	4 001.200
Herbes, fleurs et feuilles	1.265 700	1.194.709	3.164 250
Écorces de citron, d'orange et de leurs variétés	263.600	205.756	203.600
de quinquina	1.174.100	1.121.689	2.207.308
autres	16.400	25.574	16 400
Lichens autres que ceux qui sont propres à la teinture	60.200	54.242	45.150
Fruits. Baies d'airelles et de sureau	4 900	9.595	1.960
Casse et tamarins	239.600	238.835	131.780
autres	858.200	982 251	2.317.140

IMPORTATION DES MINERAIS

MÉTAUX RARES, HOUILLES, BITUMES, PÉTROLES, ETC. EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1900. kilog.	1899. kilog.	1900. francs.
Pyrites (sulfures de fer) Qm.	1.568.254	1.096.963	3.763.810
Soufre. non épuré (minerai compris) Qm.	1.289.990	1.166.531	14.834.885
épuré, en canons »	869	2.265	13.904
sublimé »	45.446	32.723	852.113
Houille crue. Quint. mét. Angleterre »	74.409.000	59.250.803	
Belgique »	46 058 400	37.692.736	
Allemagne »	8.047.400	7.658.148	
Autres pays »	759.500	87 946	
Totaux Qm.	130.274.300	104.689.633	268.365.058
Houille carbonisée (coke). Belgique »	7.237.200	6.554.718	
Allemagne »	8.104.500	7.365 409	
Autres pays »	383 500	365.666	
Totaux Qm.	15.725.200	14 285.793	46.861.096
Graphite et plombagine »	33.843	31.337	846.075
Goudron et brai provenant de la distillation de la houille Qm.	1.588 411	1.573.715	7.624.373
Bitumes »	425.982	307 697	2.555.892
Cire minérale ou ozokérite. brute Kil.	331.100	236.232	297 990
raffinée »	471.100	361.456	697.228
Jais »	6.100	2.252	42 700
Succin »	5.700	4.800	285.000
Huiles brutes de pétrole et de schiste. Quantit. imposées au poids. Russie Qm.	94	38	
États-Unis »	2.431 051	2.466.759	
Autres pays »	117	113	
Totaux Kil.	2.431.262	2 466 910	29.539.833
Quantit. imposées au volume.	657.000	659.953	
Russie Hect.	548.595	550.007	
États-Unis »	425.400	217.489	
Autres pays »	340.320	173.991	
	—	193	
	—	159	
Totaux Hect.	1.082.400	877 635	10.803.438
Totaux Qm.	888.915	724.157	
Huiles raffinées et essences de pétrole et de schiste. Quantités imposées au poids Qm.	321	8	5.971
Quantit. imposées au volume. Russie Hect.	1.600	2.018	
États-Unis »	261.900	236.346	
Autres pays »	19.900	25.601	
Totaux	283.400	263.965	4.217.584

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations	1900. kilog.	1899. kilog.	1900. francs.
Sucs d'espèces particulières. Camphre brut	4.200	4.671	10.752
Camphre raffiné	18.800	43.943	67.680
Caoutchouc et gutta-percha	3.452.500	3.240.604	28.862 900
Glu	1.600	2.583	2.032
Manne	1.500	1.593	4 800
Aloès	11.600	2.774	5.568
Opium	500	461	8.600
Jus de réglisse	356 400	449.869	388.476
Racines Guimauve et althæa	21.500	20.208	20.425
Réglisse	645.100	569.896	258.040
autres	1.120.500	1.122 705	3.921 750
Herbes, feuilles et fleurs	1.914.700	1.756.789	4.786.750
Écorces. de citron, d'oranges et leurs variétés	46 000	48.678	46.000
de quinquina	60 200	42.748	113.176
autres	24.700	24.461	24.700
Lichens	241 200	231.945	180.900
Fruits. Baies de sureau, de myrtille et d'airelle	18 400	6.301	7.360
Casse et tamarin	92.400	46.736	50.820
autres	500.700	689.038	1.351.890

EXPORTATION FRANÇAISE DES MINERAIS

MÉTAUX RARES HOUILLES, BITUMES, PÉTROLES, ETC. (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1900. kilog.	1899. kilog.	1900. francs.
Pyrites (sulfure de fer) Qm.	645.308	533 949	1.548.739
Soufre. non épuré, minerai compris Qm.	250.962	282.841	2.886.063
épuré, en canons ou autrement Qm.	71.092	26.826	1.137.472
sublimé, fleur de soufre Qm.	93.910	80 096	1.760.813
Houille (Quint. métr.) crue. Belgique Qm.	5.127.000	6.155 295	
Italie »	174.300	157.934	
Suisse »	1.937.600	1.924.986	
Turquie »	—	13.337	
Égypte »	3 000	2.500	
Algérie »	17.700	12.349	
Autres pays »	1.277 100	1.147.955	
Provisions de bord. Navires franç. »	2.343.700	2.371 597	
Provisions de bord. Navires étrang. »	439.700	501.305	
Totaux Qm.	11.320.100	12 287.258	23.319.406
carbonisée (coke) »	692.000	639 831	1.937.600
(Cendres de) »	47.500	43.302	23.750
Graphite ou plombagine »	2.461	3.827	61.525
Goudron minéral et brai provenant de la distillation de la houille Qm.	220.954	246.182	1.060.579
Bitumes »	316.041	317.543	1.895.246
Huiles de pétrole et de schiste brutes (Qm.) Provisions de bord. Navires français	7	1	
Navires étrangers	3	—	
Autres destinat.	575	341	
Totaux	585	342	5.686
raffinées et essences (Hect.) Provisions de bord. Navires français	900	646	
Navires étrangers	600	292	
Autres destinat.	53.900	34.580	
Totaux	55.400	35.518	742.360

Importation (Suite).

Marchandises et provenances		1900. kilog.	1899. kilog.	1900. francs.
Huiles lourdes et résidus de pétrole.	Russie. Qm	348.146	333.712	
	Aut. pays.	244.405	260.127	
Totaux		592.551	593 839	8.715 598
Paraffine		3 930	5.484	275.730
Vaseline		774	562	50.310
Or et platine	Minerai. Kil.	30.000	10.411	891.000
	battus en feuilles. Gr.	194.500	252 417	622.400
	tirés ou laminés. Gr.	923.700	1 347.594	2.771.100
	filé. Gr.	268.300	290.825	134.150
Platine brut en masse, lingots, barres, poudres, bijoux cassés, etc.	Gr.	2.353.900	817.091	6.826 310
Argent	Minerai. Kil.	657.100	999.624	262.840
	battu, tiré, laminé ou filé. Gr.	3.175.900	1.827.144	317.590
Cendres d'orfèvres	Kil.	523.300	452.139	1.040 600
Aluminium	Kil.	8.000	8.468	28.000
Fer minerai	Qm.	21.190 027	19.506.653	21.190 027
Cuivre minerai	Qm.	97.715	85 170	14.657.250
Plomb minerai	Qm.	197.696	126 374	3 953.920
Etain minerai	Qm.	5.116	4.856	511.600
Zinc minerai	Qm.	661.687	781.922	17.865.549
Nickel minerai	Qm.	176.867	407.192	6.190.345
Manganèse minerai	Qm.	1.207.901	1.066 398	14 494.812
Cobalt minerai	Qm.	6 182	14.192	1.236.400

IMPORTATION DES SUCRES BRUTS

RAFFINÉS ET DES MÉLASSES EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances			1900. kilog.	1899. kilog.	1900. francs.
Sucres bruts.	des colonies françaises	Guadeloupe	24.110	32.493	
		Martinique	32.148	32.746	
		Réunion	30 017	36.162	
		Mayotte	2.744	1.913	
		Nossi-Bé	140	325	
		Autres poss.	1.400	636	
	Totaux		90.568	104.275	28.076.080
	étrangers de canne.	Égypte	918	220	
		Indes holla.	197	10	
		Autres pays	242	1.543	
	Totaux		1.357	1.773	407.100
	Étrangers de betterave		—	—	—
Vergeoises			5	293	1.550
Sucres raffinés.	candis		42	38	17.640
	autres		28	25	8.680
Mélasses	pour la distillation.	Belgique	—	—	
		Allemagne	—	—	
		Autres pays	6.300	463.606	
	Totaux		6.300	463.606	378
	Autres		51.100	54.726	4.599

IMPORTATION DES ENGRAIS,

DES OS CALCINÉS A BLANC ET DU NOIR ANIMAL EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances			1900. kilog.	1899. kilog.	1900. francs.
Engrais	Guano.	Pérou	3.092.600	1.279.000	
		Autres pays.	1.586.600	1.801.312	
	Totaux		4.679.200	3.080.312	935.840
	autres (non compris les superphosphates de chaux)		48.109.400	54.379.349	3.848.752

Exportation (Suite)

Marchandises et destinations		1900. kilog.	1899. kilog.	1900. francs.
Huiles lourdes. (Qm.)	Provisions de bord. Navires français	4.801	6.235	
	Navires étrangers	316	260	
	Autres destination	17.224	15 874	
	Totaux	22.341	22.369	303.838
Paraffine	Q. m.	894	590	62 580
Vaseline	Q. m.	244	334	15.860
Or et platine.	battus en feuilles. Hect.	6.788	5.382	2.172.160
	tirée ou laminés. Hect.	1.866	20.414	559 800
	filés. Hect.	177	427	8.850
Platine brut, en masse, lingots, etc.	Hect.	1.042	3.939	302.180
Argent battu, tiré, laminé ou filé	Hect.	154.099	127.570	1.546.990
Cendres d'orfèvre	Kil.	110.500	151.472	221.000
Aluminium	Kil.	324.000	256 242	1.134.000
Fer minerai	Q. m.	371.799	291 346	2 602 593
Cuivre minerai	Q. m.	91 974	20.784	13.796.100
Plomb minerai	Q. m.	23.446	39.091	468 920
Étain minerei	Q. m.	2.896	3 523	289.600
Zinc minerai	Q. m.	546.649	761.046	14.759 523
Nickel minerai	Q. m.	1.229	445	43.015
Manganèse minerai	Q. m.	83.920	122.892	1.007.040
Cobalt minerai	Q. m.	785	702	157.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES SUCRES

BRUTS ET RAFFINÉS (COMMERCE SPÉCIAL).

Marchandises et destinations			1900. kilog.	1899. kilog.	1900. francs.
Sucres bruts.	des colonies françaises		36.908	32.636	11.441.480
	de l'étranger		—	—	—
	indigènes	Angleterre	330.305	172.228	
		Autres pays.	31.823	26.300	
	Totaux		362.128	198.588	101.395.840
Sucres raffinés.	candi		331	167	139.020
	en pains ou agglomérés.	Angleterre	78.574	54.518	
		Belgique	608	98	
		Italie	160	146	
		Suisse	16.307	14.370	
		Turquie	11.669	10.178	
		Égypte	8	5	
		Maroc	14.730	13.039	
		Autres pays d'Asie	4.045	3.197	
		Uruguay	177	62	
		Rép. Argent	2.853	2.462	
		Chili	39	38	
		Zone franche	4.736	5.414	
		Algérie	15.958	15 567	
		Tunisie	4.767	5.694	
		Autres pays	8.640	9.823	
	Totaux		163.271	134.611	50.614.010
	raffiné, autre		15.064	7.894	4.368 560
	vergeoises		9.194	7.374	2.666.660

EXPORTATION FRANÇAISE

DES ENGRAIS,

DES TOURTEAUX, DES OS CALCINÉS A BLANC ET DU NOIR ANIMAL (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations		1900. kilog.	1899. kilog.	1900. francs.
Engrais.	Guano	831.800	583.269	166.360
	Superphosphates et produits similaires (*V. Produits chimiques.*)			
	Autres, y compris les résidus de noir animal	22.503.900	23.587.935	1.800.312

Importation (Suite)

Marchandises et provenances	1900. kilog.	1899. kilog.	1900. francs.
Os calcinés à blanc	5.641.900	5.083.587	677.028
Noir d'os (noir animal)	1.806.200	1.734.861	397.364
Oreillons	9.105.900	9.082.979	1 821.180
Produits et dépouilles d'animaux non dénommés	6 439.400	7.130.345	4.829.550

IMPORTATION DES SUBSTANCES
PROPRES A LA MÉDECINE ET A LA PARFUMERIE EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1900. kilog.	1899. kilog.	1900. francs.
Éponges brutes	327.200	339.209	6.544.000
Éponges préparées	12.800	14.919	601.600
Musc (pur, vésicules pleines ou vides et queues de rats musqués) gr.	1.072.200	2.185.180	1.876.350
Cantharides desséchées, civette, castoréum et ambre gris	18.700	16 770	523.600
Autres substances	89.900	31.992	215.760

Exportation (Suite)

Marchandises et destinations	1900. kilog.	1899. kilog.	1900. francs.
Os calcinés à blanc	259 800	80.897	31.176
Noir d'os (noir animal)	722.000	1 541.981	158.840
Oreillons	2.411.600	3.028.138	482.320
Autres produits et dépouilles d'animaux	440.900	240.432	330.675

EXPORTATION FRANÇAISE
DES SUBSTANCES
PROPRES A LA MÉDECINE ET A LA PARFUMERIE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1900. kilog.	1899. kilog.	1900. francs.
Éponges brutes	42.500	39.258	879.750
Éponges préparées	29 100	25.515	1.964.250
Musc gr.	72.100	75.392	126.175
Cantharides desséchées, civette, castoréum, ambre gris	600	1.492	16.800
Autres substances	144 500	22.335	346.800

PETITES NOUVELLES

MINISTÈRE DE L'AGRICULTURE

Expériences publiques de conservation des vins à Beaune

Ces expériences ont eu lieu du 22 au 30 Mars sur la place Madeleine à Beaune. Y ont pris part les expérimentateurs suivants :

MM. Besnard, de Paris, avec 2 pasteurisateurs, un au bois, un au pétrole ;
Bourdil, de Narbonne, avec 2 pasteurisateurs sur roues ;
Bréhier, de Paris, avec 1 pasteurisateur au charbon ;
La Carbonique lyonnaise, de Lyon, avec 2 appareils à carboniquer ;
Egrot et Grangé, de Paris, avec 1 pasteurisateur Houdart ;
Enzinger de Paris, avec 2 filtres stérilisants, 2 dégrossisseurs et une machine à laver la masse ;
Gasquet, de Bordeaux, avec 1 pasteurisateur à fûts, 1 pasteurisateur à bouteilles, 1 batterie de filtres ;
Hermann Lautmann, de Paris, avec divers pasteurisateurs ;
Landé, de Libourne, avec 1 pasteurisateur ;
Lasmolle et de la Faye, de Nérac, avec 1 pasteurisateur ;
Mallié, de Paris, avec 1 filtre stérilisant ;
Malvezin, de Caudéran, avec 5 pasteurisateurs dont 3 Pastor à fûts et 2 à bouteilles ;
Moutoy, de Beaune, avec 1 filtre stérilisant ;
Nabouleix, de Bordeaux, avec 2 pasteurisateurs à chariot ;
Simoneton, de Paris, avec 2 filtres stérilisants ;
Sirdey, de Beaune, avec 1 filtre stérilisant ;
Société des filtres pasteurisants, à Paris, avec 2 filtres stérilisants et divers appareils.

Tamarelle, de Libourne, avec 1 pasteurisateur sur roues.

Des échantillons de vins traités et de vins témoins ont été prélevés avec tout le soin convenable, et soumis aux diverses épreuves comparatives indiquées par un Comité de dégustation qui en avait la libre disposition, et dont les rapports seront publiés.

Le Directeur de la station œnologique de Bourgogne,

L. Mathieu.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO D'AVRIL 1901
DE LA
MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

Parasites de l'impaludisme, rapport fait par le Dr MAURER.

Biologie :

Notice sur le développement du cœur ; par le Prof. EBSTEIN.

Pathologie interne :

Des névroses cardiaques ; par le Dr LILIENSTEIN. — Prof. TCHERNOV : Hydrocéphalie et méningite séreuse.

Pathologie externe :

L. WARNEK : Cure radicale du cancer de l'utérus et ses résultats.

Bactériologie :

PALTSHIKOVSKY : La formaline en hygiène et ses propriétés antiseptiques. — STSHEGOLIEV : Formation de prolongement ou pattes d'araignée dans les colonies du bacille d'Eberth, comme moyen de diagnostic. — KATAÏ : Coloration du bacille de Lœffler, d'après la méthode différentielle de Neisser.

Sociétés savantes :

Sociétés de chirurgie, par le Dr M. PÉRAIRE.

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO DE MAI 1901
DU
MERCURE SCIENTIFIQUE

Avis divers 66
L'industrie du marbre de Carrare (Italie) 67
L'industrie de la laque dans l'Assam . . 68
La concurrence entre les pétroles américains et russes 70
Importation allemande de pétroles américains et russes 70
Importation anglaise du 1er janvier au 1er août 1900 70
Importation chinoise des premiers semestres 1900 et 1899 70
Le commerce des minerais de manganèse en Russie 70
L'industrie des phosphates aux Etats-Unis en 1899 71
L'industrie chimique en Italie 71
La pulpe de bois au Canada 72
Ressources minérales des Philippines . 73
Bibliographie 74
La betterave à sucre; par L. MALPEAUX, professeur d'agriculture à l'Ecole du Pas-de-Calais 74
Encyclopédie universelle des industries tinctoriales et des industries annexes; publiée sous la direction de M. Jules GARÇON . 74
Traité général des applications de la chimie; par Jules GARÇON, lauréat de la Société industrielle de Mulhouse, de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale, etc. 75
Annonces 74-80

L'INDUSTRIE DU MARBRE
DE CARRARE (ITALIE)

Depuis quelques années, la demande du marbre de Carrare a augmenté dans de grandes proportions, non seulement dans les villes européennes, mais aussi en Amérique où on l'utilise pour les belles constructions et pour la décoration.

Ce marbre, susceptible du plus beau poli, jouit d'une réputation universelle, grâce à sa couleur, à sa fine structure, à sa durée, au bon marché de l'exploitation et à sa solidité.

Dans le district de Carrare, il y a actuellement environ 611 carrières, dont 345 à Carrare, 50 à Massa, les deux sections principales ; les 216 autres carrières sont situées à Pietrasanta, Stazrema, Seravezra et Arni.

Presque toute la population mâle de ces localités est employée dans l'industrie du marbre.

Les carrières appartiennent aux municipalités du district dans lequel elles sont situées et sont placées sous leur contrôle direct ; l'autorisation d'exploiter est concédée par le district de la ville. Ces concessions n'ont besoin que d'être renouvelées tous les 30 ans ; durant ce laps de temps, les carrières régulièrement exploitées payent un loyer annuel, mettons de 3 à 4 dollars. Mais la concession se trouve annulée si la carrière n'est pas exploitée, ou si la redevance reste impayée deux années de suite.

Quelquefois les baux sont cédés ou transmis, ou encore laissés en héritage par le concessionnaire sans l'autorisation formelle du propriétaire.

Par suite du bon marché de la main-d'œuvre, du prix élevé du combustible, de la difficulté de transporter ce combustible ainsi que les lourdes machines jusqu'aux carrières supérieures situées — pour la plupart — en haut de pentes escarpées, et autres causes locales, les carriers opèrent d'une manière quelque peu primitive.

Les moyens de transport ont été rudimentaires jusqu'en 1876 ; c'est alors qu'on a établi à Carrare une voie ferrée qui n'a été complètement terminée qu'en 1890. Elle part du point d'embarquement appelé Marina pour aboutir à Carrare en s'embranchant à Avenza sur la ligne Gênes-Pise-Rome du chemin de fer Méditerranéen. A partir de Carrare, la ligne suit les pentes raides des montagnes en passant par maint tunnel et sur de hauts viaducs jusqu'à un point situé à 1 500 mètres au-dessus du niveau de la mer.

L'achèvement de cette voie ferrée a coûté environ 4 000 000 dollars.

En outre du transport par voie ferrée, les carriers se servent encore d'attelages de bœufs. Les tarifs des transports par voie ferrée varient entre 1,16 dollar et 1,81 dollar la tonne de 14 pieds cubes approximativement, pour le trajet jusqu'au point d'embarquement de Marina.

Marina est sur la mer à 6 milles de Carrare, et possède deux grandes jetées à double voie qui s'avancent dans la mer, des grues actionnées à la main et une flotte de petits chalands, qui chargent le marbre pour Livourne où il est alors transbordé sur des vapeurs pour l'exportation.

Marina est exposée de telle sorte qu'il est impossible d'effectuer un chargement quand le temps est mauvais.

Dans l'exploitation, les ouvriers font habituellement sauter la roche dans leurs carrières ; sans parler de la perte occasionnée, il faut des mois pour percer, à la main, les trous nécessaires aux charges de poudre.

Dans un petit nombre de carrières cependant, les blocs de marbre sont sciés au moyen d'un fil métallique sans fin, monté sur des bâtis avec poulies, ainsi qu'on le pratique dans quelques-unes des carrières américaines.

Quand on emploie la mine, de très grandes masses de marbre sont souvent projetées avec une seule charge de poudre ; puis vient l'opération lente et pénible qui consiste à amener la masse dans une position qui permette de la scier dans les dimensions commerciales.

Ce sciage est aussi fait à la main : une lame unique et étroite en fer, montée dans un châssis en bois et actionnée par deux hommes, un à chaque bout, exécute le travail avec l'aide d'eau et de sable dur.

Lorsque les carrières sont situées bien au-dessus de la voie ferrée, les blocs de marbre sont placés sur des longrines et on les fait glisser sur les flancs de la montagne au moyen de câbles et d'élingues jusqu'aux docks de chargement.

Là, le chargement est entièrement fait par rouleaux, longrines et leviers. Il semble pourtant que des grues seraient plus utiles.

Les blocs à scier sont envoyés aux scieries locales, tandis que ceux qui doivent être exportés sont embarqués à la Marina.

La main-d'œuvre varie selon la saison : à Carrare et à Massa où, en 1899, 7 622 hommes étaient occupés, la journée était payée comme suit : carriers, 38 à 77 cents ; ouvriers des scieries, 38 à 48 cents ; tailleurs de marbre, 38 à 68 cents ; polisseurs, 38 à 68 cents ; graveurs, de 58 cents à 1,54 dollar ; sculpteurs, de 77 cents à 1,93 dollar.

Lorsqu'on compare ces salaires à ceux des Etats-Unis, on voit que les prix sont extrêmement bas.

A Carrare, 158 maisons ou corporations s'occupent de l'exploitation des carrières ; 38 propriétaires de scieries, 68 exportateurs, 60 manufacturiers et négociants statuaires.

Il y a 69 scieries donnant un total de 310 scies et 30 polissoirs dont la force motrice est fournie par une petite chute d'eau qui prend naissance dans la montagne et qui descend des vallées supérieures.

En 1899, les chargements du district de Carrare se sont élevés à un total de 204 813 tonnes évaluées à 3 475 000 dollars, soit 16 %. En dix ans, de 1896 à 1899, les chargements ont été de 1 615 579 tonnes évaluées à 27 382 500 dollars, dont 5 730 714 pour les Etats-Unis, soit 21 % ; 5 476 500 dollars, soit 20 % pour l'Italie ; 4 107 375 dollars, soit 15 % pour

le Royaume-Uni et ses colonies ; 3 559 725 dollars, soit 13 % pour la France ; 2 190 600 dollars, soit 8 % pour l'Allemagne ; 1 369 125 dollars, soit 5 % pour l'Espagne et le Portugal ; 4 949 461 dollars, soit 18 % pour les autres contrées.

Voici une évaluation assez exacte du prix de revient d'un pied cube de marbre : Transport à Marina par la voie ferrée des carrières, 11 cents ; impôt municipal, 2 cents 1/2 ; magasinage à Marina, 3 cents 1/2 ; chargement sur les chalands à Marina, 2 cents ; frais de transport de Marina à Livourne, 12 cents ; frais d'extraction, 50 cents ; total, 81 cents par pied cube.

Le droit de péage municipal indiqué ici se rapporte au marbre en bloc, tandis que pour les marbres sciés, le taux est de 7 cents par tonne, soit 1/2 cent par pied cube.

Le marbre manufacturé, la statuaire et autres du même genre sont exemptés de cet impôt.

Les prix de vente dépendent beaucoup de la couleur du marbre, de sa qualité, etc. Les marbres ordinaires sont cotés de 97 cents à 1,60 dollar par pied cube, franco bord Livourne ; les espèces plus belles de marbres à statuaire, de 3,50 dollars à 7 dollars.

Une belle variété blanche, sans veines, appelée « *Bianco P* », dont la plus estimée provient des carrières de Massa, se vend de 1.80 dollar à 4 dollars.

Les plus belles espèces de marbres de couleur se vendent jusqu'à 7 dollars par pied cube. De nombreuses variétés de marbres de couleur se rencontrent sur les montagnes autour de Carrare. Deux variétés de marbres, bleu et gris tourterelle, appelés « *Bardiglio* » et « *Pavonazro* » sont bien connues aux Etats-Unis, surtout la seconde qu'on utilise beaucoup et qui atteint des prix élevés.

Quelques nouveaux marbres de fantaisie, très beaux, ont été découverts récemment près du village de *Gragnana* et de *Castelpoggio* au nord de Carrare.

Dans le voisinage de *Castelpoggio* on exploite une très belle variété de marbre rouge. On trouve quelques variétés estimées de marbre noir et or à Monte d'Arni et à Foce, près Carrare. Il est semblable à celui qu'on a découvert à Porto Venere sur le golfe de Spezia et présente, comme lui, un fond noir traversé de nombreuses veines jaunes.

Outre ces marbres de couleur, on a trouvé un bel onyx à Monte d'Arni. Jusqu'ici les carrières de cette localité ne sont pas exploitées, car on a reconnu qu'elles ne seraient pas d'un bon rapport dans les conditions actuelles.

L'intérêt se porte en ce moment sur ces marbres de Carrare par suite des bruits qui courent au sujet du syndicat des marbres de Vermont, à la tête duquel est le sénateur Redfield Proctor, et qui, dit-on, serait en train de négocier l'achat des baux, ce qui lui assurerait le contrôle très avantageux des marbres de Carrare.

L'INDUSTRIE DE LA LAQUE
DANS L'ASSAM

On rencontre la laque à l'état naturel dans différentes parties des forêts de l'Assam ; la plupart des districts de ce pays en produisent plus ou moins. Kamrup et les parties septentrionales du Khasi et des Gars-Hills qui avoisinent la vallée du Brahmapoutre sont actuellement les principaux centres de production.

Le directeur-adjoint de l'agriculture dans l'Assam établit, dans un rapport récent, que, dans le Kamrup, la culture de la laque est surtout limitée à la rive sud du Brahmapoutre, en évaluant à plus de 60 tonnes le rendement de la laque en bâtons dans les deux manzas de Rani et Chhayani.

Quelques familles Kachari dans le Manza Hargaon en produisent une petite quantité.

La totalité de la laque exportée du district est fournie par les Garos qui habitent les pentes inclinées des Khasi-Hills.

L'exportation annuelle des dernières années s'est élevée en moyenne à 16 000 maunds, soit un peu plus de 500 tonnes ; mais, dans certaines forêts, la production décroît par suite des déprédations causées par l'épidémie de *kolaazar* et de la dépopulation.

Dans le Manipour la production ne suffit pas aux besoins locaux et la Vallée de Kuks dans l'Assam y expédie des quantités considérables de laque.

A l'exception d'une petite quantité de laque manufacturée, la totalité de la laque exportée du Japon est à l'état brut ou en bâtons.

Les principaux arbres de l'Assam qui produisent la laque sont le *Ficus cardifolia* : le *Ficus altissima*, le *Cajanus indicus* et le *Zizyphus jujuba*.

La laque se développe aussi sur plusieurs autres espèces de *Ficus* dont les principales sont : le *Ficus religiosa*, le *Ficus bengalensis*, le *Ficus elastica* et le *Ficus infectoria*.

Les deux principaux arbres producteurs de laque du Bengale, le *Palas* et le *Kusum*, sont peu connus dans l'Assam.

La méthode employée pour obtenir la laque dans l'Assam est pratiquement la même qu'au Bengale.

Il y a ordinairement deux récoltes par an, l'une en mai et juin ; l'autre en octobre et novembre.

Dans le Sylhet, la première récolte est appelée l'Aus, et la seconde, l'Aman ou récolte tardive.

La première récolte sert surtout à la reproduction ; la seconde, la plus importante, représente la totalité de l'article d'exportation.

Quelques jours après la récolte, on attache des bâtons de laque contenant des insectes vivants (*rahilaha*) aux branches des arbres sur lesquels doit se développer la récolte suivante.

La méthode habituelle consiste à placer la laque en bâton dans de petits paniers en bambou et à attacher ceux-ci aux rameaux des arbres.

Au bout de quelques jours, les insectes quittent les bâtons pour se répandre en rampant sur les jeunes

branches où ils commencent aussitôt à se nourrir et à sécréter la résine.

On laisse la sécrétion de la laque se continuer pendant six mois environ avant de la recueillir.

Si la sécrétion de la laque n'a pas été suffisante, on la laisse se poursuivre six mois encore sans la troubler.

La récolte faite, on en prépare immédiatement une nouvelle.

On dit qu'un arbre, le *Kathali bat* (Ficus altissima) peut donner de la laque deux ou trois ans de suite ; après quoi, il a besoin de repos.

On connaît des arbres qui ont donné de la laque sans discontinuer pendant dix à douze ans.

L'insecte à laque ne prospère pas sur les Ficus d'une grande vitalité qui renferment de la gomme en abondance, mais il se développe mieux sur des arbres d'une vigueur ordinaire.

La production de la laque est exposée à maint accident de culture ; le fléau le plus funeste est représenté par une espèce particulière de fourmi et par un minuscule papillon qui se nourrissent au détriment de l'insecte et le détruisent.

On peut empêcher, jusqu'à un certain point, les déprédations des fourmis en entretenant avec soin la propreté des troncs et en attirant les fourmis avec une sorte d'appât nommé jaggery pour les détruire ensuite par le feu.

Le temps orageux survenant au moment où les jeunes insectes se répandent sur l'arbre, peut les détruire complètement.

La laque en écailles et la laque en boutons sont manufacturées en petites quantités dans le Sibsagar et le Cachou.

Le mode de préparation est le suivant :

On écrase et on tamise d'abord la laque brute afin de la débarrasser des parties ligneuses ; on la soumet ensuite à une série de lavages et de séchages répétés alternativement jusqu'à ce qu'il ne reste plus de principes colorants dans la résine.

Arrivée à cette période, la laque, appelée « laque en grains » est mise dans un long sac de drap qu'on tourne lentement au-dessus d'un feu de charbon de bois.

Lorsque la résine qui se trouve à l'intérieur du sac est fondue, on l'exprime en tordant le sac et, à l'aide d'une brosse, on attire cette résine sur la surface lisse d'un morceau d'écorce de bananier.

Dans le Sibsagar, on effectue l'une des nombreuses opérations de lavage avec de l'eau alcaline préparée avec des cendres de bananier.

Parfois on fait fondre le résidu laissé par la teinture avec la laque brute et on en fait des pains qui sont vendus en même temps que la laque en bâtons, mais ces pains renferment toujours quelques principes colorants.

Il existe dans l'Assam une autre préparation de laque nommée « laque bouillie ». On l'obtient en faisant bouillir pendant quelques heures de la laque en bâton jusqu'à ce qu'elle soit devenue molle et en comprimant la masse ainsi ramollie pour la transformer en pains. Naturellement cette sorte de laque retient tous ses principes colorants.

On emploie la laque pour teindre toutes espèces de tissus de fil et de coton et l'emploi de cette teinture, dans la Vallée de l'Assam, est limitée aux Kacharis, aux Mikers et aux tribus non hindoues.

Les Hindous ont une aversion naturelle instinctive pour les teintures d'origine animale.

La fabrication des articles laqués semble disparaître dans l'Assam. Le Sibsagar et le Sylhet sont les deux seuls districts où cet art soit encore exercé.

Dans le Sibsagar, on se sert des couleurs suivantes qu'on prépare en mélangeant la laque en écailles avec les substances indiquées ci-après : (1) le jaune avec l'orpiment, (2) le rouge avec le vermillon, (3) le bleu avec l'indigo, (4) le noir avec le noir de fumée ou un charbon de bois très fin obtenu en brûlant la coque d'une gourde.

Dans le Sylhet, on emploie un plus grand assortiment de couleurs ; ce sont : (1) le bleu ciel qu'on obtient en mélangeant de l'indigo pulvérisé et du soufre avec de la laque en écailles, (2) le rouge, en mélangeant la laque avec du vermillon, (3) le violet, avec de la poudre violette, (4) le gris, avec de la céruse (5) le rouge brique, avec la résine rouge, (6) l'orangé, avec le vermillon et l'orpiment, (7) le vert foncé avec de la poudre à fusil, (8) le vert, avec l'indigo et l'orpiment, (9) le noir, avec le noir de fumée et (10) le jaune, avec l'orpiment.

Les poudres violettes et vertes, d'origine végétale, sont importées.

Dans l'Assam, les jouets en bois sont les seuls articles décorés avec la laque.

La ville de Sylhet était autrefois renommée pour ses jouets laqués. Ceux-ci ne sont plus fabriqués que sur commande pour être exportés à Dacca et à Calcutta.

Les articles suivants sont parfois décorés avec la laque dans l'Assam proprement dit : porte-plateaux, pieds de sièges en bois, boîtes rondes, supports de lampes, cylindres de tambours indigènes ; en outre, différentes sortes d'articles en bois tourné.

Dans l'Assam proprement dit, on emploie aussi la laque comme vernis pour protéger les décorations des surfaces lisses, comme celles des plateaux, palanquins, bois de lits.

L'art de graver sur laque n'est pas connu dans l'Assam.

Mentionnons en passant que ce qu'on appelle le laqué noir du Manipour n'est pas une préparation de laque, mais la sécrétion d'un arbre connu dans le Manipour sous le nom de Khen. Il est importé dans le Manipour de la Vallée de Kuba (Burmanie).

On extrait cette résine en pratiquant une incision à l'arbre.

On s'en sert pour décorer les manches de couteaux, les fourreaux d'épée, toutes sortes d'articles de sellerie et de bourrellerie, les bois de fusils, etc.

Les Lushais décorent, dit-on, avec ce même vernis, les affûts et culasses des canons.

On peut rapprocher le *Khen* du Manipour du *Rhus*

vernicifera du Japon qui donne le célèbre vernis laqué de ce nom.

La méthode employée pour appliquer la laque sur le bois, telle qu'on la pratique dans l'Assam, ne présente rien de nouveau. Ce n'est que sur les objets en bois tourné qu'on peut l'employer avec succès.

L'objet à décorer est placé sur un tour et pendant que celui-ci est en mouvement, on chauffe et on peint la surface qui doit recevoir la décoration en y appuyant alternativement l'extrémité d'une baguette de bambou ou de rattan et un crayon en laque de la couleur qu'on veut obtenir.

Grâce à la chaleur développée par le frottement contre la baguette, la laque fond partiellement et se fixe sur l'objet placé sur le tour. On rend la couche de laque lisse et unie en promenant adroitement une feuille de Kewa ou Kayakathal sur la surface en rotation.

Ainsi que nous l'avons déjà dit, le Sylhet et le Sigsabar sont les seuls districts de l'Assam où l'on fabrique actuellement des articles laqués.

Parmi les différentes applications de la laque, on peut citer son usage domestique très répandu comme ciment pour fixer les manches des longs couteaux.

Les ouvriers l'emploient pour joindre les différentes pièces des ustensiles en métal et pour fixer les objets sur les tours.

Les orfèvres se servent de la laque pour emplir l'intérieur des ornements creux.

Dans le Sylhet méridional, on emploie la laque pour faire des bracelets (bangles) et autres ornements dont se parent les femmes mahométanes des classes inférieures.

LA CONCURRENCE
ENTRE LES
PÉTROLES AMÉRICAINS ET RUSSES

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*)

Au cours de ces dernières années, la lutte a été vive entre les pétroles américains et russes sur les marchés anglais, allemands et chinois.

Tandis que la cérosine russe tend à prévaloir en Angleterre et en Allemagne, c'est le pétrole américain qui est surtout employé en Chine.

Voici les chiffres des importations des deux provenances pour ces trois marchés.

I. IMPORTATION ALLEMANDE DE PÉTROLES AMÉRICAINS ET RUSSES

	Cérosine russe	Pétrole américain
1897	44 809 tonnes	873 211 tonnes
1898	61 339 »	872 942 »
1899	110 187 »	828 913 »
1900 (trois mois)	42 795 »	243 963 »

Il y a trois ans, la Russie ne fournissait que 5 % de la consommation totale, elle en fournit aujourd'hui 15 %.

II. IMPORTATION ANGLAISE DU 1er JANVIER AU 1er AOUT 1900

Cérosine russe	2 842 920 gallons
Pétrole américain	3 016 540 »

La Russie fournit donc près de 50 % de la consommation totale; son exportation va du reste augmenter beaucoup de ce côté, soit du fait que le consommateur anglais préfère l'huile russe comme qualité, soit parce que d'importantes maisons russes d'exportation se sont intéressées dans des affaires anglaises.

Par contre, en Chine, la cérosine recule devant l'importation américaine croissante :

III. IMPORTATION CHINOISE DES PREMIERS SEMESTRES 1900 ET 1899

	1er semestre 1899	1er semestre 1900
Cérosine russe	5 413 700 tonneaux	3 499 600 tonneaux
Pétrole américain	4 516 400 »	6 095 000 »

LE COMMERCE DES MINERAIS
DE MANGANÈSE EN RUSSIE

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*)

Le commerce russe des minerais de manganèse a acquis peu à peu une importance assez considérable. C'est de ce pays que la plupart des hauts-fourneaux et autres consommateurs de minerais de manganèse les font venir. Les gisements sont situés dans la province de Kutais, au voisinage du village de Tchiatura, distant de 110 milles de Poti; ils occupent une surface de plus de 60 milles carrés. D'après les dernières estimations, qui ne se rapportent qu'au minerai de surface et ne sont pas, par conséquent, très sûres, les gisements doivent contenir 8 millions de tonnes de minerai. Le tableau suivant indique, en tonnes, les quantités de minerai exportées de Tchiatura en Europe et aux Etats-Unis depuis 1881.

Année	Tonnes	Année	Tonnes
1881	11 048	1890	171 467
1882	12 498	1891	100 344
1883	15 971	1892	168 950
1884	20 688	1893	167 526
1885	59 636	1894	180 243
1886	69 486	1895	160 277
1887	53 680	1896	193 641
1888	29 857	1897	231 868
1889	69 504	1898	296 000

En 1899 les marchés doivent avoir dépassé 400 000 tonnes, en 1900, 500 000 tonnes.

Le minerai de Tchiatura contient, quand l'extraction est convenable, 51 à 53 % de manganèse métallique soit 83 à 87 % de peroxyde. La teneur en phosphore est faible, elle ne dépasse pas 0,16 %, la teneur en silice n'est pas supérieure à 8 %. En général le minerai renferme 47 à 48 % de manganèse.

Au début de 1900, le prix du minerai, franc de port à Tchiatura, était de 6,50 kopeks par poud de 16,379 kg. Depuis il est monté à 8 kop. par suite de la demande continue. Si les gisements étaient exploités d'une façon systématique et si on améliorait les moyens de transport, on pourrait abaisser les prix de façon qu'ils ne dépassent pas 5,5 kop.

Actuellement on transporte par bêtes de somme le minerai jusqu'au chemin de fer.

L'INDUSTRIE DES PHOSPHATES AUX ETATS-UNIS EN 1899

(Zeitschrift für angewandte Chemie)

Nous extrayons d'une étude, parue dans le *United States geological Survey*, sur le développement de l'industrie des phosphates aux Etats-Unis, au cours de l'année 1899, les renseignements suivants.

L'année 1899 a été caractérisée par un accroissement notable de la production des Etats de Floride et du Tennessee, une diminution de celle de la Caroline du Sud. Le minerai du Tennesse a beaucoup augmenté de valeur ; on a commencé à prospecter les phosphates dans l'état de Pensylvanie. La production en phosphates de toutes sortes a été, d'après le *Geological Survey*, de 1 441 379 tonnes (de 1 016 kilogrammes) représentant une valeur totale de 4 602 695 dollars. L'année précédente, les chiffres correspondants étaient 1 308 885 tonnes évaluées à 3 453 460 dollars. La production s'est donc élevée de 132 494 tonnes et la valeur des produits extraits de 1 149 235 dollars. La répartition des minerais par espèce et par districts est la suivante :

	Quantité (Tonnes)	Valeur (Dollars)
Floride :		
Hard rock	425 097	1 755 719
Soft rock	—	—
Land pebble	146 130	422 238
River pebble	88 953	169 473
Total	660 180	2 347 430
Caroline du Sud :		
Land rock	223 949	747 969
River rock	132 701	339 130
Total	356 650	1 078 099
Tennessee	424 109	1 177 166
Caroline du Nord	440	—
Pensylvanie	2 000	—
Production totale	1 141 379	4 602 695

Les prix ont été très satisfaisants durant la plus grande partie de l'année. Sauf le river pebble de Floride, tous les phosphates ont monté de prix dans une proportion satisfaisante.

Le hard rock de Floride s'est payé 4,13 dollars en 1899 au lieu de 3,81 dollars en 1898 ; le land pebble 2,96 dollars en 1899 et 1,83 dollars en 1898 ; pour la Caroline du sud, le land rock a passé de 2,87 dollars en 1898 à 3,29 en 1899 ; le river rock de 2,48 dollars à 2,56 dollars. La plus forte hausse est celle du phosphate de Tennessee qui a passé de 1,62 dollars à 2,78 dollars. La cause en est due à la situation très favorable du marché, mais aussi au soin mis dans la préparation du minerai. Durant les années précédentes, les phosphates n'étaient manufacturés que d'une façon très grossière, et leur prix, comme les frais de production, se maintenaient assez bas. Pendant l'année dernière on a installé des établissements plus complets, dans lesquels la matière est plus travaillée, ce qui a augmenté sa valeur.

On a vu immédiatement l'effet de cette situation satisfaisante du marché : Nombre de mines se sont ouvertes dans le Tennessee, on a repris le travail dans des gisements abandonnés en Floride et dans les deux autres états on a exploité de nouvelles carrières.

La fin de l'année n'a malheureusement pas rempli les espérances, qu'avait fait concevoir le début. A la suite d'articles exagérés sur le développement de la production, les acheteurs, s'attendant à la baisse, ont beaucoup restreint leurs demandes, ce qui a fait effectivement baisser les prix. Un facteur important s'est opposé à cette tendance : les trusts de phosphates, parmi lesquels il faut citer en première ligne la « Virginia-Carolina Chemical C° » qui s'est assuré une grande partie des mines de la Caroline du sud.

L'INDUSTRIE CHIMIQUE EN ITALIE

(Eng. and Mining J.)

Le *Rassegna Mineraria* donne les statistiques officielles suivantes de la production chimique en Italie pour l'année 1900. Les quantités sont en quintaux métriques de 100 kilogrammes :

	Quintaux
Acide sulfurique	1 654 916
Acide nitrique	23 366
Acide chlorhydrique	74 435
Acide carbonique liquide	986
Acide borique raffiné	1 291
Alun	9 450
Sulfate d'alumine	23 300
Sulfate de soude	53 550
Sulfate de cuivre	77 945
Sulfate de fer	14 722
Sulfate de magnésie	15 240
Sulfate d'ammoniaque	14 358
Sulfure de carbone	30 832
Phosphate de soude	3 200
Sel de Glauber	19 397
Carbonate de plomb	47 270
Borax	7 095
Nitrate de potasse	9 000
Silicate de soude	53 600
Oxyde de fer	4 000
Oxyde de plomb	300
Minium	27 325
Litharge	12 900
Oxyde de zinc	6 800
Bichromate de soude	8 200
Bichromate de potasse	1 950
Acétate de plomb	1 900
Acide arsénieux	1 200
Ferrocyanure de calcium	1 843
Carbure de calcium	6 600
Sel gemme ou minéral	3 400
Sublimé corrosif	567
Poudre à canon	11 932
Produits pyrotechniques	296
Explosifs	8 297
Glycérine	412
Phosphates et engrais	2 773 150
Eau oxygénée	12 950

LA PULPE DE BOIS AU CANADA

(*Journal of the Society of Arts*)

Les commissaires canadiens à l'Exposition de Paris ont déposé un rapport de M. George Johnson du bureau de statistique du département canadien de l'Agriculture, sur les ressources de ce pays au point de vue de la fabrication du papier. Nous en avons extrait les lignes suivantes, d'après « The Paper Maker's Journal ».

En 1899 les Etats-Unis produisaient pour environ 1 500 000 dollars de pâte de bois. En 1881 il existait au Canada 5 moulins à bois représentant un capital total de 92 000 dollars, employant 68 ouvriers et produisant pour 63 000 dollars de marchandises. En 1891, 24 moulins représentant un capital de 2 900 910 dollars, employant 1 025 ouvriers, produisaient pour 1 057 810 dollars de pulpe de bois. Depuis 1891, cet accroissement, a été toujours plus rapide. M. Johnson cite 36 compagnies qui fabriquent maintenant de la pulpe de bois et du papier, il donne leurs adresses et indique la qualité de pulpe qu'elles produisent. Le capital total de ces compagnies est compris entre 15 000 000 et 20 000 000 de dollars. Le tiers environ de la pulpe fabriquée est préparé au sulfite, le reste est préparé mécaniquement.

Ce développement est dû non seulement au fait bien reconnu que le pin canadien est d'une qualité qui s'adapte d'une façon spéciale à cette fabrication, mais aussi parce que c'est dans ce pays qu'on rencontre les plus grandes forêts de pins du monde. Outre la qualité et la quantité des matières premières, le Canada a l'avantage de posséder un nombre considérable de chutes d'eau ; la main d'œuvre n'y est pas élevée et tous ces éléments combinés lui assurent une supériorité incontestable en ce qui concerne la fabrication du papier.

Le Canada possède une réserve de forêts inépuisable. Les régions où croissent les pins sont contigues à ses limites géographiques. A l'est c'est le long des rives de l'Hamilton Inlet et de la partie nord du golfe du Saint-Laurent. A nord, c'est sur les côtes de la baie d'Ungava et au nord-est sur les bords du Coronation Gulf et de l'embouchure de la rivière Makenzie. A l'ouest les pins abondent le long des fjords de la Colombie anglaise, augmentant toujours à mesure qu'on se rapproche du nord. Le pin de Douglas, arbre qui fournit une très bonne qualité de pulpe atteint une hauteur de 250 pieds et une circonférence à la base de 30 à 50 pieds.

M. Johnson a essayé de calculer ce que le Canada pouvait produire. Il ressort d'études faites en 1894 que 38 à 40 % de la surface du Canada sont couverts de forêts. Cela représenterait environ 1 400 000 milles carrés. Prenant la moitié de cette surface, soit 450 000 000 acres, pour rester au-dessous de la vérité, et admettant que la corde vaille 650 pieds cubes et produise une demi-tonne de pulpe au sulfite ou une tonne de pulpe brute, admettant encore que, en moyenne, il y ait 7 000 arbres par acre, M. Johnson calcule que le Canada pourrait fournir 4 500 000 000 tonnes de pulpe. Ce chiffre est bien inférieur à celui admis par M. Bell. Depuis que le travail de M. Johnson a paru, M. Bell, directeur-adjoint au « Geological Survey » a publié un mémoire sur les ressources forestières du Canada. Il estime que, dans le nord du Canada, les forêts couvrent une surface de 1 657 600 000 acres et qu'elles pourraient fournir 16 500 000 000 cordes de bois.

Mais, pour suivre M. Johnson, on voit que ces 4 500 000 000 tonnes de pulpe de bois, en supposant que la croissance des forêts cesse, suffiraient à faire marcher durant 50 ans tous les moulins des États-Unis, si l'on prend comme base une production annuelle de 900 000 tonnes. Or, dès qu'il atteint 30 ans, le pin peut être abattu. Il est donc évident que le Canada est en mesure de suffire et au delà à toutes les demandes pendant un laps de temps considérable.

En ce qui concerne l'espèce de pins, on remarque que la variété noire croît sur les monticules et dans les sols rocailleux, la variété blanche se rencontre de préférence dans les vallées et autres régions où l'humus est abondant. Le Canada est donc riche surtout en variété noire, celle que les fabricants de pulpe estiment le plus.

En poursuivant son étude sur les ressources forestières de cette contrée, M. Johnson donne un aperçu de sa puissance hydraulique ; il donne la table des diverses chutes d'eau en amont et en aval de la ville d'Ottawa et cite rapidement les forces utilisables dans les autres régions. Le Département du Commerce, à Ottawa a fait récemment une enquête sur les ressources de la région tributaire de l'Ottawa et il en est résulté que, dans un rayon de 50 milles, la force hydraulique utilisable s'élevait à 900 000 chevaux. L'Ottawa pourrait fournir 664 000 chevaux et ses affluents 226 225 chevaux, ceux de la rive d'Ontario contribuant pour 40 000 chevaux et ceux de la rive de Québec pour 186 225.

M. Henry O'Sullivan, inspecteur des forêts, écrit ce qui suit au sujet de la région située au nord de Québec :

Dans les forêts vierges, les principaux conifères sont le sapin, le pin et le cyprès, les arbres à feuilles ne sont représentés que par divers espèces de peupliers, des bouleaux, des saules, des aunes, des noisetiers et autre bois de taillis ; on rencontre aussi, sur les bords des fleuves et des lacs, des frênes noirs. Partout ou les forêts n'ont pas été incendiées, le pin et le sapin abondent.

Çà et là des étendues plus ou moins vastes ont été balayées par le feu, il y a 25 ou 50 ans ; elles sont maintenant couvertes de peupliers, de bouleaux blancs, de sapins, de pins et de cyprès, de taille plus ou moins élevée suivant leur âge, et qui assurent pour l'avenir une provision abondante de pulpe de bois et en fournissent déjà maintenant. Le pin noir est la meilleure qualité de bois pour les fabricants de pâte, et cette région en est le domaine.

D'après le professeur Bell, les arbres qu'on ren-

contre à James Bay et dans le bassin fluvial de cette région sont le sapin (deux pieds et plus de diamètre), le cyprès, le pin sylvestre, le pin blanc et le pin rouge, l'ormeau et, en moins forte proportion, le peuplier, le saule et l'érable de montagne.

RESSOURCES MINÉRALES
DES PHILIPPINES

(*Journal of the Society of Arts*)

D'après un rapport sur les ressources minérales des îles Philippines, rapport paru dans le « United States Geological Survey », la houille qu'on trouve dans ces îles date généralement de la période tertiaire. On la peut caractériser en disant que c'est un lignite fortement carbonisé ; elle est analogue aux charbons japonais. Le lignite est très répandu dans tout l'archipel, il est de bonne qualité et quelques-uns de ses gisements sont très considérables. On trouve du charbon dans diverses provinces de l'île de Luzon (Abra, Camarinos, Baton et Sorsogon). Parmi les meilleurs gisements, il faut citer ceux que l'on a découverts dans la petite île de Batou, à l'est des provinces méridionales de Luzon. On a trouvé du pétrole en même temps que du charbon à Tolède, sur la côte ouest de l'île de Zébu ; de même à Asturias au nord-ouest de Tolède et à Algéria au sud. On dit qu'on rencontre des gaz naturels dans les mines de houille de Zébu. Dans l'île de Panay, à Janinay, province d'Ilo-Ilo on trouve du pétrole et des gaz naturels. A Leyte, à quatre milles de Villaba, sur la côte ouest, on trouve un pétrole très riche en paraffines. On trouve de l'or dans de nombreuses régions de l'archipel, du nord de Luzon au centre de Mindanao. En général on le rencontre dans des terrains d'alluvions, soit dans les sables des rivières, soit dans des lits de torrents abandonnés par les eaux ; ces derniers sont appelés « alluviones » par les espagnols. Les gisements sont souvent élevés et susceptibles d'être exploités à l'aide d'installations hydrauliques. On ne possède pas de données sur la richesse de ces placers. Généralement les natifs lavent le sable en employant comme récipients des noix de coco. On trouve aussi des gisements aurifères dans la province d'Alra, à l'extrémité septentrionale de Luzon ; les sables de la rivière Alra contiennent aussi de l'or. A Laponto, on trouve des filons de quartz aurifères aussi bien que des sables d'alluvions ; l'or se trouve, dans cette province, à proximité des mines de cuivre. La rivière Agno, dans le Beuquet, charrie des sables aurifères ; l'or se rencontre dans la province de Boutoc (Nueva Ecija). Le district aurifère le plus important est celui de Camarines Norte avec les ports de Matubulao, Paracole et Labo. A Paracole, le quartz forme, dans le granit, des veines parallèles, l'une d'elles a trente pieds d'épaisseur et, par places, le minerai contient 38 onces d'or par tonne, on peut hardiment affirmer que c'est là une teneur moyenne. A côté de ces localités, beaucoup d'autres ont été exploitées par les indigènes. On dit que les îles Windoro, Cantanduanes, Sibuya, Simiar, Panay, Zébu et Bohol renferment des placers, mais on n'a pas de données certaines à ce sujet Dans la partie méridionale de la petite île de Panaon, au sud de Leyte, on trouve aussi des filons de quartz aurifère dont l'un a été passablement exploité. Il est large d'environ 6 pieds et a fourni de 25 s. 6 d. à 30 s. par tonne. Dans l'île de Mindanao se trouvent plusieurs districts aurifères : Placer et d'autres ports de la province de Surigao, et toute la région de la province de Misamis. Près des établissements d'Imponam, sur le golfe de Macajalar, on trouve sur une étendue de plusieurs milles carrés, des sables qui contiennent une forte proportion d'or et de platine. On estime que, suivant les années, l'exploitation, qui est faite par les indigènes seuls, a produit jusqu'à 150 onces par mois.

On trouve des minerais de cuivre dans beaucoup de localités des Philippines : Luzon (provinces de Lepanto, Beuguet et Camarines), Minoro, Capul, Masbate, Panay (province d'Autique), et Mindanao (province de Surigao). La grande île de Mindanao est, en fait, pour ainsi dire inexplorée et jusqu'ici. Bien que le contraire soit très possible, on n'y connaît pas de dépôt de cuivre important. On a tenté d'exploiter les gisements de Masbate, mais, à ce qu'il semble, sans succès D'un autre côté la région septentrionale de Luzon est indubitablement très riche en cuivre ; la partie la plus connue de cette contrée est voisine des monts Data. Data même est dans la province de Lépante.

De temps immémorial, bien avant que Magellan découvrît les Philippines, les indigènes ont exploité les minerais de cuivre. Le procédé un peu compliqué est basé sur les mêmes principes que le traitement des minerais sulfurés en Europe et aux Etats-Unis. Il consiste en grillages et réductions alternatifs et partiels de façon à produire une malte ou même du cuivre. On admet généralement que ce procédé est venu de Chine ou du Japon. Il n'est pratiqué que par une certaine tribu d'indigènes, les Igorrotes, peuplade remarquable à plusieurs points de vue. De vagues renseignements sur les routes par lesquelles le cuivre préparé par les indigènes arrive sur les marchés permettent de conclure que les mines existent dans la Cordillère centrale, mais les seuls gisements bien connus sont ceux de Mancanyan à cinq milles à l'ouest du mont Data et de deux ou trois districts voisins de cette localité. Les gisements de Mancanyan atteignent 7 yards d'épaisseur, sont groupés par séries et constitués par un minerai riche. Des européens et des américains ont tenté de les exploiter, mais sans grand succès, il ne semble pourtant pas que cela soit dû à la qualité où à la quantité du minerai.

On a commencé l'exploitation d'une mine de plomb près de Zébu, dans l'île de ce nom. C'est à Torrijos, dans la petite île de Marinduque que se trouvent les mines les plus importantes de galène argentifère. Dans la province de Camarines, dans l'île

de Luzon, on rencontre aussi des minerais de plomb.

Le fer se trouve en abondance à Luzon, Carabello, Zébu, Panay et sans doute dans d'autres îles encore. A Luzon on en a trouvé dans les provinces de Luguna Pampanga et Camarines Norte, mais surtout de Bulacan. Les meilleurs gisements sont dans cette dernière province, près d'un petit établissement du nom de Camachin.

BIBLIOGRAPHIE

La Betterave à sucre, par Malpeaux (L.). Professeur d'agriculture à l'Ecole du Pas-de-Calais. — Petit in-8 (*Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire*).— Broché : 2 fr. 50 ; Cartonné : 3 francs. — Masson et Cie, éditeurs, 120, boulevard Saint-Germain, à Paris.

Peu de plantes ont une importance culturale aussi considérable que celle de la betterave à sucre ; non pas qu'elle occupe une étendue supérieure à celle des autres cultures, mais bien en raison de la valeur de ses produits et des capitaux qu'elle engage. Elle constitue la plante industrielle par excellence, celle qui a le plus puissamment contribué, spécialement dans la région du Nord, à l'amélioration du sol et à l'accroissement de la richesse publique.

Stimulées par la loi de 1884, la culture betteravière et avec elle l'industrie sucrière ont fait de grands progrès ; mais les résultats obtenus, grâce à la production de la betterave riche et à l'emploi de procédés de fabrication perfectionnés, démontrent par eux-mêmes que, si les agriculteurs ne doivent pas cesser d'améliorer leurs méthodes de culture, l'Etat, de son côté, doit continuer à encourager, par une sage législation fiscale, les progrès dans la culture d'une plante essentiellement améliorante du sol à l'heure où la question sucrière préoccupe vivement le monde agricole : il était donc utile d'indiquer les moyens les plus pratiques à employer pour obtenir une betterave riche pour le fabricant et rémunératrice pour la culture.

Dans cet ouvrage M. Malpeaux a cru utile de résumer et de condenser tous les travaux qui ont été faits sur la betterave à sucre, et particulièrement ceux de MM. Dehérain, Pagnoul, A. Girard, Bureau, Melot, Gorain, etc.

L'auteur débute par quelques documents statistiques intéressants à connaître, relatifs à la production de sucre et à la culture de la betterave en France et dans le monde. Après un exposé très complet du développement de la plante, de la formation et de l'accumulation du sucre dans la racine, il étudie les questions si importantes qui se rapportent à la production des semences, au choix des variétés aux méthodes de culture et aux procédés de récolte et de conservation. Un chapitre spécial est consacré à la vente des betteraves à sucre et aux différents procédés d'analyse.

L'ouvrage de M. Malpeaux s'adresse surtout aux praticiens désireux de profiter de l'enseignement scientifique ; il renferme les notions nécessaires à connaître pour entreprendre avec succès la culture de la betterave à sucre.

Encyclopédie universelle des industries tinctoriales et des industries annexes, publiée sous la direction de M. Jules Garçon. — Fascicule 1 : *Introduction et plan général* (à la Direction, 40 bis, rue Fabert, Paris).

Le Dictionnaire de bibliographie de M. Jules Garçon rend déjà de grands services aux industries chimiques : mais c'est une œuvre de bibliographie

pure. L'Encyclopédie, qui est publiée avec l'appui moral d'un comité de patronage constitué par les grands noms de l'industrie et de la science, analyse tous les documents, Livres, Articles et Brevets de tous pays, et résume leurs points importants, dans les termes mêmes dont les auteurs se sont servis. Elle a reçu une première subvention de la Société d'Encouragement pour l'industrie nationale et des adhésions déjà nombreuses de Sociétés, de Chambres de commerce, d'Industriels français et étrangers. Le Comité de Chimie de Mulhouse a inséré dans son procès-verbal du 9 janvier 1901 : « Il est très désirable que cette publication trouve assez de Souscriptions pour lui permettre d'atteindre son but ».

Cette publication se rattache aux travaux de Bibliographie industrielle dont M. Jules Garçon s'est fait le premier une spécialité. Elle est construite sur un plan et d'après des principes que l'auteur a déjà exposés dans plusieurs conférences et qui semblent susceptibles d'amener son travail à un degré de perfection relative, de façon à pouvoir prétendre que les Industries tinctoriales ont dans ce répertoire industriel un instrument de travail nouveau, l'outil bibliographique type.

Traité général des applications de la Chimie, par Jules Garçon, lauréat de la Société industrielle de Mulhouse, de la Société d'encouragement pour l'Industrie nationale, etc. — Tome I : *Métalloïdes et composés métalliques*, grand in-8 de XXXVIII-747 pages, à la librairie Dunod, 49 quai des Grands Augustins, ou chez l'auteur 40 bis, rue Fabert, Paris. Prix : 20 francs. (Prix de la souscription aux deux volumes : 35 francs).

Préface : Cet ouvrage a pour objet d'étudier les Applications générales et particulières de la Chimie, en les rattachant aux propriétés des corps d'où elles dérivent, et d'exposer avec détails les plus importantes de ces applications. Il présente, on le voit, un caractère tout à fait nouveau et essentiellement utilitaire, susceptible d'intéresser non-seulement les chimistes et les professeurs, mais encore tous les industriels, les ingénieurs, les élèves des Ecoles techniques et ceux des Facultés, les agriculteurs, les médecins et les pharmaciens, les inventeurs, les experts, etc., en un mot toutes les personnes qui s'occupent de chimie appliquée.

L'ordre suivi est l'ordre méthodique des corps de la chimie. Il est donc très facile de consulter l'ouvrage, accompagné d'ailleurs de deux Tables de matières, l'une systématique et l'autre alphabétique.

Comme exemples des applications exposées, nous donnerons celles se rapportant à l'*hydrogène* : gonflement des ballons, aérostation militaire, bateaux insubmersibles, briquet à gaz hydrogène, flamme philosophique, harmonica chimique, chalumeau oxhydrique, lumière Drummond, fer réduit, production des amines, p.p. 111-115) ; à l'*acide fluorhydrique* : décapage des objets métalliques, nettoyage des objets en fonte, fer et acier, débouchage des sources de gaz naturels et de pétroles, antisepsie, gravure sur verre, encres à graver, préparation des fluorures (pp. 116-119) ; au *permanganate de potassium* : oxydations, dosage de substances oxydables, dosage des matières organiques dans les airs ou dans les eaux, épuration des eaux potables, désinfection, antisepsie, préparation de l'oxygène, blanchiment des fibres végétales, teinture pour cheveux, teinture du bois, teinture du coton en noir et en bistre (pp. 468-470).

Le tome I débute par plusieurs mémoires spéciaux : Introduction à la chimie, aperçu des principales applications de la chimie ; les Sources bibliographiques des sciences chimiques ; Renseignements sur les brevets d'invention ; Règlements concernant les Etablissements dangereux, insalubres ou incommodes ; Règlement pour le transport par chemin de

fer des matières dangereuses et des matières infectes.

Cet ouvrage absolument nouveau comblera un vide dans l'enseignement de la chimie donné aux étudiants. Ceux-ci, en effet pourront maintenant connaître en détail toutes les applications mêmes les plus récentes, des corps dont on leur enseigne la composition et la préparation, mais dont les applications industrielles restaient complètement ignorées de la plupart d'entre eux.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

Saint-Amand (Cher). — Imp. BUSSIÈRE.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE MAI 1901

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

Diplégie spasmodique congénitale (maladie de Little) ; par le Dr Gaetano Finizio.

Physiologie :

Zabolotny : Production de l'amylase par les leucocytes.

Pathologie interne :

Hémisystolie et bradycardie d'origine syphilitique; par M. Breitmann. — Sur le paralytique ; par Gabrilovitsch. — Avramov : Anasarque sans albuminurie.

Pathologie externe :

Wanitschek : Intestin accessoire aboutissant à la grande lèvre droite chez une fillette de 16 mois ; ablation. — Ramon Costaneda : Des abcès cervicaux d'origine otique.

Thérapeutique :

La tuberculine de Koch, sa valeur diagnostique et préventive ; par Dombrovsky. — Prof. Ebstein : Contribution au traitement de l'obésité.

Sociétés savantes :

Sociétés de chirurgie, par le Dr M. Péraire.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE JUIN 1901

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

Avis divers 82

Expériences agricoles dans l'Inde 83

Nitrate de soude 85

Industrie du sucre de betterave en Allemagne 86

Les gisements de soufre de l'île d'Etrofu 87

Le platine en 1900 88

Découverte de phosphates 88

L'industrie du papier en Russie 89

Le monopole du camphre à Formose . . . 90

Bibliographie 91

Analyse chimique et purification des eaux potables ; par Guichard (P.), membre de la Société chimique de Paris, vice-président de la Société de pharmacie de Paris 91

Analyse des engrais. Recueil international des méthodes officielles en usage dans les principaux pays d'Europe et d'Amérique ; par D. Siderski, ingénieur-chimiste 91

L'année industrielle 1900 ; par Max de Nansouty 91

Annonces 90-96


MANUFACTURE DE CAOUTCHOUC
Michelin et Cie
Barbier & Daubrée 1832 - J. G. Bideau & Cie 1867
CLERMONT-FERRAND
Caoutchouc durci
Courroies de Transmission
NOTRE MAISON FABRIQUE SPÉCIALEMENT DEPUIS 1832
des Caoutchoucs de Première Qualité pour l'Industrie

EXPÉRIENCES AGRICOLES
DANS L'INDE

(Imperial, Institute Journal, VII, p. 69).

Une série non interrompue d'expériences relatives à la culture du froment et du maïs ont été faites à la ferme d'expériences créée par le Gouvernement de l'Inde à Cawnpore. On s'est conformé à la méthode suivie, pendant plus de cinquante ans, à Rothamsted, par Lawes et Gilbert dans les recherches relatives à la culture du froment, recherches aujourd'hui classiques. Une brochure publiée par le Dr Leather, directeur de la station de Cawnpore, donne l'exposé comparatif des résultats obtenus dans les fermes d'expériences de Cawnpore, Rothamsted et Woburn.

Les expériences faites à la station indienne ne sont peut-être pas rigoureusement comparables à celles qui ont été faites en Angleterre, étant donné que les premières ont pour but d'améliorer les récoltes obtenues par le cultivateur indigène, qu'il a fallu se renfermer dans les limites du matériel, et, de plus, que la période de culture a été de moins longue durée qu'à Rothamsted et à Woburn. Le plan des essais de Cownpore est très simple ; le champ d'expériences a été divisé en 4 parties, subdivisées chacune en treize lots ou plantations, d'environ un demi acre d'étendue. De ces 4 parties principales, l'une a été ensemencée en froment tous les ans, une autre en maïs et les deux autres alternativement en maïs et en froments ; de sorte que ces quatre divisions peuvent être distinguées en « continues » et en alternées ». On a fumé les plantations correspondantes de chaque division avec le même engrais et dans les mêmes conditions, et l'on a pu ainsi se rendre compte de l'effet du roulement des récolte et des engrais dans un même groupé d'expériences.

On sème généralement le froment en octobre et on fait la moisson vers la fin de mars, ce qui représente une période de végétation de cinq mois et demi. La quantité normale de pluie pendant cette période est de 7 pouces. Le maïs est semé comme une plante de « moussons » vers la fin de juin, et on le récolte au commencement de septembre. La quantité de pluie normale pendant ces trois mois est d'environ 27 pouces. Entre les récoltes annuelles, le sol reste en jachères, de sorte que les plantations de froment « continues » jouissent d'une période de repos d'environ six mois par an, tandis que les plantations de maïs correspondantes restent en jachères pendant dix mois environ chaque année.

Dans le cas des plantations « alternées », il y a une période de repos entre une récolte de froment et l'ensemencement de maïs, mais depuis la récolte de maïs, au commencement de septembre, jusqu'aux semailles suivantes, la terre a une période de repos de treize mois pleins.

Pendant le cours des expériences, on a fait l'essai des engrais suivants : fumier de bétail, fumier de mouton, poudrette qui consiste en ordures ménagères mélangées avec de la terre, salpêtre et superphosphate d'os. Ces engrais ont été essayés tantôt seuls, tantôt en mélanges différents. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau suivant :

Engrais employé par acre et par an	Série continue				Série alternée			
	Maïs		Froment		Maïs		Froment	
	Moyenne du rendement de 5 ans		Moyenne du rendement de 5 ans		Rendement de 5 ans		Rendement de 5 ans	
	1883-86 Livres par acre	1894-98 Livres par acre	1884-88 Livres par acre	1894-98 Livres par acre	1883-86 Livres par acre	1894-98 Livres par acre	1884-88 Livres par acre	1894-98 Livres par acre
Fumier de bétail, 6,1 tonnes	1 139	2 006	1 274	2 092	1 005	1 359	1 802	1 882
» » 6,6 tonnes + poudre d'os, 360 livres	1 500	2 010	1 360	2 215	1 060	1 258	1 739	1 808
Fumier de bétail, 6,6 tonnes + gypse, 240 livres	1 289	2 108	1 296	1 992	919	1 513	1 773	2 075
Fumier de mouton, 6,6 tonnes	769	2 424	1 270	2 326	914	1 552	1 602	2 289
» » 6,6 tonnes + poudre d'os, 360 livres	1 149	2 106	1 086	2 189	765	1 921	1 750	2 234
Fumier de mouton, 6,6 tonnes + gypse, 240 livres	1 005	2 132	1 191	2 234	834	1 739	1 589	2 342
Poudrette, 6,6 tonnes	1 040	2 083	1 258	2 114	1 249	1 703	1 640	2 383
Salpêtre, 240 livres	1 113	1 246	1 357	1 697	677	1 140	1 785	1 180
» 240 litres + poudre d'os, 360 livres	1 150	1 666	1 406	1 776	1 204	1 217	2 137	1 939
Salpêtre, 240 livres + superphosphate 240 livres	1 003	1 589	1 380	2 031	795	880	1 993	1 798
Salpêtre, 240 livres + cendre de fumier de bétail	1 222	1 564	1 298	1 891	902	1 259	1 538	1 912
Cendres de 6,6 tonnes de fumier de bétail	802	1 249	889	1 576	555	1 020	1 457	1 716
Pas d'engrais	702	1 011	918	1 899	441	717	1 318	1 429

En comparant les résultats indiqués dans le tableau ci-dessus, il est nécessaire de tenir compte que les effets varient avec les conditions atmosphériques.

Dans le bulletin original, on donne le compte rendu détaillé des saisons pendant les différentes périodes, mais il est impossible, si l'on veut rester dans des limites raisonnables, de donner ces détails dans le présent article.

Nous pouvons cependant mentionner que les saisons 1895-98 ont été particulièrement favorables au froment, tandis que celle de 1894-95 a été particulièrement mauvaise.

Des récoltes exceptionnellement fortes ont été obtenues en 1897, tandis que le rendement a été très faible en 1887 et en 1894. En général, on a reconnu qu'une saison humide était mauvaise pour le froment, et que le temps couvert et humide, au moment des semailles, rendait les plantes particulièrement sujettes aux attaques de la « rouille ». Dans le cas du maïs, il n'est pas possible, jusqu'à présent, de donner des conclusions bien arrêtées quant à l'effet des conditions climatériques.

Une des indications les plus curieuses du tableau ci-dessus est la manière anormale dont les plantations se sont comportées pendant les premières années d'expériences ; on peut l'expliquer par le fait qu'il a fallu quelques années pour effacer les effets du traitement antérieur du sol.

Il est également singulier que les plantations non fumées n'aient pas donné un rendement de grains franchement inférieur et qu'elles aient, au contraire, accusé une augmentation régulière dans les quatre cas. Ceci concorde néanmoins avec les résultats observés à Rothamsted, à savoir qu'une plantation peut demeurer un certain nombre d'années sans beaucoup perdre de sa fertilité ; à la station de Rothamsted, la terre non fumée a donné les rendements suivants par acre : 1844-1853, 16 3/4 boisseaux ; 1854-1863, 16 1/2 boisseaux et pendant les 10 années suivantes, une moyenne de 12 3/4 boisseaux seulement. A Woburn, on a noté également une diminution de fertilité pour le froment et pour l'orge à la fin des dix années.

Au point de vue engrais, il est à remarquer que l'addition de poudre d'os ou de gypse au fumier de bétail n'augmente pas le rendement des récoltes, soit de blé, soit de maïs. L'augmentation dans le rendement, dû aux engrais, est à peu près le même qu'avec le fumier de bétail, le fumier de mouton ou la poudrette ; l'excédent est de 500 livres par acre sur le rendement d'une plantation non fumée dans le cas du froment et d'environ 700 livres dans le cas du maïs.

A en juger par le tableau ci-dessus, le salpêtre ne paraît pas avoir pour effet d'améliorer beaucoup la production ; mais il faut remarquer que la quantité de vrai salpêtre employée est bien inférieure à celle qu'on emploie en Angleterre où le fermier a le moyen de dépenser davantage en engrais que le cultivateur indigène dans l'Inde. Ce dernier, en effet, ne peut acheter que du salpêtre de seconde qualité qui contient environ la moitié de son poids de nitrate de potasse.

Ainsi que l'indique le tableau, une plantation a été fumée dans chaque division de terrains avec des cendres de fumier de bétail, dans le but de démontrer aux indigènes l'absurdité de brûler l'engrais et de perdre ainsi ses principes les plus précieux.

L'adjonction du salpêtre au superphosphate ne semble pas avoir donné de résultats aussi remarquables dans l'Inde qu'en Angleterre ; en effet, à Rothamsted, la moyenne du rendement par acre de terre ainsi fumée est de 2 509 livres contre 1 289 livres pour la terre fumée avec le salpêtre seul, tandis qu'à Cawnpore, les rendements ainsi obtenus dans ces conditions ont été respectivement de 1 785 et 1 789 livres. Il est possible que la différence soit due à ce fait, qu'à Cawnpore la terre n'a pas encore commencé à s'appauvrir, de sorte que l'effet réel de l'engrais se trouve masqué par la fertilité naturelle du sol.

On a, pour conclure, discuté l'effet du roulement des cultures en se basant sur les résultats des expériences de Cawnpore. Il a été amplement démontré, à Rothamsted, qu'il est toujours avantageux que les cultures se succèdent sur le même terrain, mais là, les plantes recommandées appartenaient à des familles différentes ; le roulement habituel est, froment, orges et racines. A Cawnpore, d'autre part, on avait établi un roulement avec des plantes de même famille, et c'est peut-être pour cette raison qu'on n'a pas constaté que les cultures « alternées » présentaient des avantages appréciables sur les cultures « continues ». Il est démontré, cependant, que lorsque, par suite de l'alternance des cultures, le terrain reste en jachères pendant une plus longue période, le rendement se trouve accru, de sorte que les résultats obtenus jusqu'ici semblent démontrer qu'il y a plus d'avantage à laisser la terre en jachères pendant un temps modérément long, qu'à employer la méthode de roulement.

Dans un second bulletin (nº 10, service des informations foncières et agricoles), le Dr Leather rend compte de la culture du froment en employant des engrais verts et en alternant avec des cultures de légumineuses.

Ces expériences sont conduites de trois manières : (*a*) culture de légumineuses qu'on enfouit ensuite dans le sol pour servir d'engrais au froment ; (*b*) cultures de froment alternant avec les cultures de légumineuses ; (*c*) cultures de froment et de légumineuses successivement.

La section C a été commencée en 1897 et n'est pas encore en pleine culture, de sorte que, seuls, les résultats de A et de B peuvent servir de base à la discussion.

La première idée du processus adopté dans la section A, a été émise par le Dr Vœlcker comme pouvant donner des résultats dans l'Inde, mais le Dr Leather fait remarquer que le cultivateur indigène, en général, ne serait guère en position de réserver les grains pour les semailles, ou ne pourrait trouver le

temps d'enfouir dans le sol les récoltes de légumineuses.

Quoique cette méthode soit sans doute peu pratique en ce qui concerne l'agriculture indigène, son essai a cependant donné d'intéressants résultats.

Le tableau suivant montre, sous une forme concise, les effets sur la culture du froment de différents engrais verts employés de ces deux manières :

	Rendement moyen de 1883 à 1887 Livres par acre	Rendement moyen de 1888 à 1892 Livres par acre	Rendement moyen de 1893 à 1897 Livres par acre
SECTION A			
Premier groupe de plantations			
Résidus de vieil indigo, 4,4 tonnes par acre	1 577	1 644	1 921
» d'indigo frais » » »	1 645	1 624	1 527
Indigo vert enfoui » »	1 697	1 442	844
Chanvre vert enfoui	1 079	1 302	1 318
Colza vert enfoui	—	—	740
Pas d'engrais	1 027	1 094	976
Second groupe de plantations			
Chanvre vert enfoui	—	—	1 160
Khurti vert enfoui	—	—	861
Urd vert enfoui	—	—	671
Pas d'engrais	—	—	775
SECTION B			
Grain et froment successivement	—	—	1 160
Chanvre » »	933	1 004	1 229
Indigo » »	1 430	1 304	826
Urd » »	—	—	1 117
Arhar » »	—	—	1 247
Luzerne » »	—	—	1 105
Pas d'engrais	1 027	1 094	976

La partie du tableau qui a trait à la section A prouve la supériorité des légumineuses sur les autres plantes employées comme engrais. Le rendement obtenu avec l'indigo et le chanvre est bien supérieur à celui obtenu avec le colza qui n'est pas une légumineuse.

Dans la section B, il est clairement démontré que si, à certaines périodes prises séparément, le rendement a été inférieur, les résultats des quinze années indiquent que l'alternance des cultures de froment et de légumineuses donnent des rendements supérieures à ceux des cultures « continues » sur une terre non fumée.

NITRATE DE SOUDE

(*W. Montgomery et Cots Half-Yearly Report*).

Nos premières informations commerciales concernant le nitrate de soude sont puisées dans une circulaire de M. Alfred Bourne, janvier 1841. Dans cette circulaire, M. Bourne passe en revue les affaires des dix dernières années et nous informe que les importations en Angleterre se sont élevées à 100 tonnes en 1831 et que le prix était, à cette date, de 2 schillings le quintal. Il établit également que les importations ont augmenté graduellement pendant cette décade et atteint 7 200 tonnes en 1840, avec un prix de 20 schillings 6 pence le quintal ; que l'accroissement était surtout dû aux besoins de l'Agriculture et enfin qu'il y avait des symptômes de demande en Ecosse et de transbordement en France.

Pendant les vingt années antérieures à 1860, la consommation a progressé très lentement et s'est élevée à 50 000 tonnes dont la presque totalité a été employée dans les Iles Britanniques. Pendant la décade suivante, ces chiffres s'étaient élevés d'un peu plus du double et la quantité se répartissait également entre le Royaume Uni et le Continent.

De 1870 à 1875, grâce aux prix rémunérateurs des céréales en Angleterre, la consommation a augmenté rapidement jusqu'à atteindre, en 1875, 165 000 tonnes dans le Royaume Uni et 132 000 tonnes sur le Continent. Pendant les vingt-deux années qui ont suivi, c'est-à-dire jusqu'en 1897, on a enregistré, d'une manière presque constante, une grande diminution dans les livraisons. C'est pendant l'année 1879 que les positions relatives du Royaume Uni et du Continent ont commencé à changer à l'égard de la consommation et que celui-ci a rapidement et sans retour laissé loin derrière lui le Royaume Uni.

De nombreux désastres ont atteint, à intervalles, l'industrie du nitrate de soude. En 1868, un épouvantable tremblement de terre et un raz de marée détruisirent Iquique, portant un coup sérieux à l'industrie du nitrate et amenant en Europe de violents changements de prix.

En 1877, une calamité du même genre, mais moins grave, atteignit le Pérou et fut suivie par la guerre qui éclata en 1879, entre le Chili et le Pérou. Cette guerre dura plus de douze mois, et les envois de nitrate en subirent gravement le contre-coup. Finalement, la totalité des riches districts de nitrate qui appartenaient au Pérou passèrent en la possession du

Chili. Pendant les trois années qui avaient précédé la guerre, le Pérou avait exproprié les champs de nitrate.

Lorsque le Chili prit possession, il adopta une politique qui permettait aux propriétaires particuliers d'exploiter leurs gisements à eux, le Gouvernement se réservant seulement un droit d'exportation d'environ 2 livres sterling 12 schillings 6 pence par tonne et ce système est encore suivi actuellement.

Une des conséquences de la diminution dans les expéditions amenée par la guerre entre le Chili et le Pérou a été d'élever le prix en Europe de 13 schillings à 19 schillings 6 pence le quintal et la saison suivante, le fermier européen employait 30 % de moins que l'année précédente.

En revenant à des prix plus modérés et grâce aux puissants encouragements donnés à l'agriculture sur le Continent, surtout à la culture de la betterave, on a constaté une augmentation notable dans la consommation du nitrate pendant la décade antérieure à 1890. Pendant cette période, les chiffres ont monté de 113 000 à 666 000 tonnes pour le Continent. Dans le Royaume Uni, pendant cette même période, par suite de l'état languissant de l'agriculture causé surtout par les prix extrêmement bas des céréales ; par suite aussi de la réduction de la surface cultivée (surtout celle consacrée à la culture du froment) qui en a été la conséquence, la consommation a varié entre 70 000 tonnes en 1880 et 120 000 en 1890.

Depuis 1890 jusqu'à ce jour, le chiffre de la consommation dans le monde entier s'est élevé d'une manière presque constante, lentement peut-être, mais avec une régularité telle, qu'il y a lieu de croire que cet accroissement a un caractère durable.

Un coup d'œil jeté sur les chiffres suivants suffira pour apprécier les progrès réalisés pendant les périodes dont nous venons de parler :

Années	Consommation du monde	Prix au 31 décembre	
	Tonnes	Par quintal Shillings	Pence
1831	100	28	0
1840	7 200	20	6
1860	50 000	15	0
1870	103 000	15	9
1880	228 000	14	3
1890	887 000	7	7 1/2
1900	1 234 000	8	6

INDUSTRIE DU SUCRE DE BETTERAVE
EN ALLEMAGNE

(*U. S. Cons. Reps*, déc. 1900, 450).

L'année officielle de l'Industrie allemande du sucre est calculée du 1er août au 31 juillet, et le Reichsanzeiger a récemment publié un intéressant exposé de la production et de l'exportation du sucre pendant l'année écoulée en la comparant aux années précédentes. Nous lui empruntons ce qui suit :

La consommation de betteraves fraîches, tout en étant un peu plus fortes l'année dernière, a été considérablement inférieure à celle de certaines années précédentes. L'année dernière la consommation de betteraves fraîches a été de 12 466 432 tonnes contre 12 150 644 tonnes l'année précédente (1899).

Pendant l'année 1897-98, la consommation de betteraves fraîches a été de 13 697 892 tonnes, et en 1896-97, de 11 721 601 tonnes.

En établissant une comparaison avec l'année précédente, on constate une augmentation de 315 790 tonnes, soit 2,6 %, on voit par contre que pendant les années 1897-98, et 1896-97, la consommation a été de 1 000 000 tonnes, supérieure à celle de l'année qui vient de finir.

La production du sucre a été la suivante :

Année	Sucre brut	Sucre raffiné	Total du sucre brut (y compris le sucre cristallisé)
	Tonnes	Tonnes	Tonnes
1889-1900 . .	1 576 673	1 212 471	1 791 252
1898 99 . . .	1 521 716	1 185 922	1 723 429
1897-98 . . .	1 664 268	1 207 350	1 844 400
1899-97 . . .	1 659 055	1 004 954	1 821 223
1995-96 . . .	1 467 437	1 084 395	1 637 057
1894-95 . . .	1 692 011	989 862	1 827 974

On voit, d'après ce tableau, que la production du sucre brut a augmenté l'année dernière de 54 957 tonnes, et le sucre raffiné de 26 549 tonnes sur l'année précédente ; tandis que pour le sucre cristallisé, l'accroissement, qui est indiqué dans la dernière colonne du sucre brut (9 parties de sucre cristallisé étant comptées comme 10 parties de sucre brut) a été de 68 823 tonnes, soit presque de 4 % supérieur à la production de l'année 1898-99.

Les années 1894-95, 1896-97 et 1897-98, ont certainement produit une plus grande quantité de sucre brut, mais, pour le sucre raffiné, la production n'a jamais été plus grande que pendant cette dernière saison.

La production totale du sucre brut s'est élevée en moyenne à 1 770 621 tonnes, pendant les cinq années précédentes ; la production de l'année dernière a donc dépassé la moyenne de 20 631 tonnes. Pour produire 1 kilogramme (2,2 046 liv.) de sucre brut, il fallait en moyenne, l'année dernière, 6,96 kil. (15,3 liv.) de betteraves fraîches, tandis que pendant l'année 1898-99, il en avait fallu 7,05 kil. (15,5 liv.).

Pendant l'année 1897-98, on avait eu besoin de 7,43 kil. (16,4 liv.), et pendant l'année 1896-97, de 7,53 kil. (16,6 liv.). Les résultats ont été plus favorables qu'en aucune autre des années précédentes, même l'année exceptionnellement chaude de 1895-96, pendant laquelle il avait fallu 7,13 kil. de betteraves pour la production de 1 kilogramme de sucre.

Le procédé par le strontium a joué un rôle important dans l'extraction du sucre. Au moyen de ce procédé on a pu retirer 91 1/2 % de sucre, contre 89 % pendant l'année 1898-99).

Malgré l'accroissement de la production du sucre, l'exportation pendant la dernière année commerciale a été inférieure à celle de l'année précédente.

On a exposé les quantités suivantes :

Année	Sucre brut	Sucre en pains	Total
	Tonnes	Tonnes	Tonnes
1899-1900 . . .	485 935	417 408	924 562
1898-99 . . .	499 603	436 785	956 214
1897-98 . . .	478 941	478 812	982 869
1896-97 . . .	760 657	405 114	1 186 962

D'après ce tableau, on voit que l'exportation du sucre brut a diminué de 13 700 tonnes environ, celle du sucre en pains, de 19 000 tonnes et que, par conséquent, l'exportation totale a diminué de 31 700 tonnes. Les chiffres de l'année 1899-1900 comprennent les exportations des cinq derniers mois de 1899 et les sept premiers mois de 1900. Le tableau suivant indique l'exportation du sucre dans les différents pays pendant les trois dernières années officielles.

Pays	1899-1900	1898 99	1897-98
Grande-Bretagne.	521 981	607 595	628 367
États-Unis	218 540	188 852	142 434
Amérique anglaise du Nord. .	40 500	51 474	38 474
Port libre de Hambourg . .	27 541	9 105	43 292
Japon.	20 392	16 074	31 326
Norvège.	20 233	17 681	17 328
Suisse	12 654	12 127	12 925
Danemark	11 845	13 004	7 358
Portugal	8 262	7 738	6 765
Uruguay	7 412	1 056	399
Pays-Bas	6 200	6 801	9 636
Suède	5 459	8 569	359
Chili	4 024	3 932	5 426
Indes Orientales anglaises . .	2 557	1 135	20 239
Australie anglaise	1 793	549	2 628

Il résulte de ce qui précède que l'exportation du sucre dans la Grande-Bretagne a été l'année dernière de 85 614 tonnes, soit de 14,1 % inférieure à celle de l'année précédente. La Grande-Bretagne a reçu, pendant l'année 1898-99, 63,5 % de l'exportation totale du sucre allemand ; pendant l'année 1899-1900, seulement 56,6 %. Par contre, l'exportation aux Etats-Unis a augmenté l'année dernière de presque 30 000 tonnes. Pendant l'année 1897-98, les Etats-Unis ont pris 14,5 % de l'exportation totale de l'Allemagne ; en 1898-99, 19,7 %, et en 1899-1900, 23,6 %. Ceci est d'autant plus digne de remarque, que l'accroissement correspond à la période pendant laquelle on a appliqué les nouveaux tarifs qui élevaient les droits sur les sucres exportés par les pays payant une prime. On a, en conséquence, élevé l'impôt sur le sucre exporté d'Allemagne en proportion de la prime payée, ce qui favorisa, non seulement le marché du sucre brut, mais aussi le sucre exporté des pays qui ne payaient pas de prime. L'exportation dans l'Amérique anglaise du Nord a diminué l'année dernière par suite de l'application du tarif, dont le Canada fait bénéficier la Métropole et ses colonies. L'exportation en Suède, au Danemark et aux Pays-Bas a également baissé.

D'autre part, l'exportation au Japon, aux Indes Orientales anglaises et en Australie, a considérablement augmenté, par rapport à la grande baisse de l'année 1898-1899. L'exportation en Norwège a également augmenté.

LES GISEMENTS DE SOUFRE
DE L'ILE D'ETROFU

Dans le numéro de février, du « Cassier's Magazine », M. Wh. Crawford décrit une nouvelle source de production de soufre récemment découverte. C'est la petite île d'Etrofu, située à peu près à mi-chemin entre l'extrémité septentrionale du Japon et la pointe méridionale du Kamchatka. L'île est volcanique et présente trois cônes d'environ 2 800 pieds de haut, formés en grande partie de soufre, et les vapeurs qui s'élèvent des centres des cônes ajoutent sans cesse au dépôt.

L'île est en la possession d'un syndicat Japonais qui en a obtenu la concession du Gouvernement du Japon.

Les dépôts de soufre sont à environ deux milles de la côte et le sol s'abaisse graduellement jusqu'à Moyorobay, bon port situé à environ deux milles marines de Yokohama. L'île est rocheuse et stérile et ne présente rien qui puisse attirer des colonisateurs.

Les autorités Japonaises connaissaient ces dépôts de soufre depuis un certain nombre d'années, mais le gros capital nécessaire pour amener le produit sur le marché et le manque de connaissances au point de vue technique avaient, jusqu'ici, retardé les opérations. Les conditions étaient simplement les suivantes : il y avait là, à proximité, 1 500 000 tonnes de soufre presque à l'état pur. Il était possible, en construisant un plan de transmission à câble métallique, d'amener le soufre au bord de l'eau et là, de le charger sur des vapeurs de presque n'importe quel tirant d'eau.

Ce travail devait être effectué entre les mois de juin et d'octobre, car l'hiver qui débute tôt a vite fait d'entourer de glaces cette partie septentrionale de l'île et se prolonge ainsi jusqu'au printemps et même un peu plus. Une couche de neige, épaisse de 25 pieds, couvre le sol pendant les mois d'hiver.

Après un examen des lieux convaincant et le rapport favorable que firent au retour les premiers envoyés, on engagea des équipes d'ouvriers japonais et M. Everett W. Frazar, de New-York, fut nommé Ingénieur en chef de l'entreprise. Il arriva sur les lieux en mai 1899, avec environ 400 ouvriers japonais, un navire chargé d'engrais et d'outils, un câble métallique de quatre milles de long et un bon stock d'approvisionnements.

Les cinq premiers mois furent employés à établir un plan de transmission à câble métallique depuis la base des cônes de soufre jusqu'au niveau de la mer ; à élever des constructions, enfin à rendre cet endroit stérile propre aux opérations qui seraient ensuite menées activement pendant les mois de saison

douce. En plus de tout ce travail, les hommes trouvèrent le temps d'amener au bas des cônes 500 tonnes de soufre, avant d'être chassés par le froid.

En mai 1900, M. Frazar revint dans l'île et assura le plein fonctionnement du plan de transmission.

Les cristaux jaunes sont tirés des flancs des collines et amenés, par une série de chutes, jusqu'au point terminus supérieur du système de câble. Là ils sont chargés dans des seaux en fer, puis suspendus tous les 300 pieds le long de la ligne, et la force de pesanteur les amène jusqu'à l'extrémité inférieure. Le soufre est alors déchargé automatiquement.

Le poids des seaux qui descendent effectue le retour des seaux vides ; la vitesse du câble est réglée par des freins à frottement et un régulateur automatique.

D'après le repport de M. Frazar sur les opérations qui ont duré du 15 mai au 10 octobre 1900, 10 000 tonnes de soufre ont été extraites et amenées jusqu'au niveau de la mer. 6 000 de ces tonnes ont été transportées sur des navires jusqu'à Hakodate (Japon) où l'on a établi une raffinerie. Les 4 000 tonnes restantes seront raffinées sur place à Moyoro-Bay.

Vers la fin de la saison, au moment où tout le fonctionnement était en pleine activité, le plan de transmission a pu opérer la descente de 3 000 tonnes par mois.

La saison de 1901 verra probablement la nouvelle industrie fonctionner régulièrement.

LE PLATINE EN 1900

(*Eng. and Mining Y.*).

Depuis plusieurs années, la production du platine dans le monde est évaluée à 160 000 ou 170 000 onces Troy. En 1900, autant qu'on a pu s'en rendre compte, le total a été d'environ 165 000 onces, c'est-à-dire un peu inférieur à la demande, de sorte que le cours de ce métal s'est maintenu élevé, se rapprochant peu à peu de celui de l'or, à poids égal.

Par suite de son prix élevé, le platine est d'un emploi restreint, mais qui se répandrait davantage si la production pouvait être augmentée.

Plus de 99 % du total sont fournis par les placers de Russie dont le rendement a été d'environ 153 000 onces en 1900. Les conditions de production n'ont pas sensiblement changé en Russie, quoique l'industrie du platine soit en train de passer aux mains de l'union de propriétaires miniers russes et d'affineurs belges et français, qui s'est formée en 1898. Les détails de l'entente ont été tenus secrets à l'égard du public et il est très difficile d'obtenir des renseignements sérieux tant sur les opérations de cette union que sur le chiffre exact de sa production.

La seule production considérable en dehors de la Russie est celle de la Colombie, dans l'Amérique du Sud. Ce pays fournit environ 11 500 onces. On était en droit d'espérer un accroissement dans la production, mais la révolution qui éclata en Colombie et la longue lutte que le Gouvernement a soutenue contre les insurgés ont entravé les progrès de l'industrie minière.

La production est insignifiante aux Etats-Unis ; elle s'élève annuellement à environ 200 onces de platine qu'on obtient à la Monnaie de San-Francisco en séparant et en affinant l'or de certaines localités de la Trinité, de Shasta et des comtés de Plumas.

L'importation aux Etats-Unis a augmenté en 1900 ; elle a atteint un total de 6 305 livres pour les dix premiers mois de l'année, soit jusqu'à la fin d'octobre, ce qui donne un total d'environ 7 000 livres, c'est-à-dire 800 livres de plus qu'en 1899.

Une partie considérable du métal importé est à l'état brut ; c'est aux Etats-Unis qu'il est affiné. On obtient une petite quantité de platine de la Colombie anglaise en le séparant de l'or, ainsi qu'on le pratique en Californie.

On sait qu'il existe du platine dans le nikel mat du district de Sudbury dans l'Ontario, mais nous n'avons pas connaissance qu'on tire partie de cette source de production.

De nouvelles découvertes de platine ont été signalées en 1899, mais elles n'ont rien amené, jusqu'ici, sur le marché. Celle qui donne le plus d'espérance est située au Canada, sur le fleuve Hootalinqua, dans le territoire de Yukon. On n'a tiré aucun parti de cette découverte signalée en Algérie il y a deux ans.

A la fin de l'année 1900, le prix du platine était à New-York de 18 dollars 20 à 18 dollars 50 l'once Troy. A Londres, le cours est de 75 schillings l'once et marche de pair avec celui de New-York.

Le platine manufacturé pour servir aux usages de chimie et le platine à l'état de fil se vend à New-York 72 cents le gramme.

DÉCOUVERTE DE PHOSPHATES

Bd. *of Trade. Y.*, décembre 27, 1900, 704.

D'après un rapport du consulat allemand au Caire, publié dans les *Nachrichten für Handel und Industrie*, de nouveaux gisements de phosphates ont été découverts en Egypte par des géologues chargés par le gouvernement de faire des fouilles, à la suite de traces significatives observées dans ce pays.

Il paraît qu'en dehors de gisements de moindre importance, on a découvert deux gisements de phosphate d'une étendue et d'une profondeur considérables et qui pourraient être exploités sans trop de difficultés. En effet, l'un est situé dans le désert, à l'est de Kenah, près de la grande route de caravanes qui va de Kenah à Kosseir, sur la mer Rouge ; l'autre, dans l'oasis de Dakleh, dans le désert libien. De ces deux points, il serait facile d'effectuer le transport jusqu'à la vallée du Nil, peut-être au moyen de chemins de fer légers, surtout s'il s'agit de Dakleh qui n'est qu'à 275 kilomètres distance et d'où le transport des dattes à dos de chameaux se fait en sept ou huit jours de marche.

Les experts chimistes parlent assez favorablement du phosphate nouvellement découvert. Dans les

échantillons analysés jusqu'ici, on a trouvé une quantité d'acide phosphorique correspondant à 40 ou 60 % de phosphate de chaux. Le consul allemand estime que ces découvertes peuvent avoir d'importantes conséquences pour l'agriculture égyptienne : jusqu'ici en effet, par suite de leur prix élevé, les engrais artificiels ont été relativement peu employés dans ce pays et, d'autre part, on a lieu de craindre que les principes phosphoriques du sol ne soient épuisés. C'est cette considération qui avait amené le gouvernement à décider, il y a un an environ, que les engrais artificiels entreraient désormais en franchise.

L'INDUSTRIE DU PAPIER EN RUSSIE

(*Papier-Zeit*, 25 [93] 3487-3488.)

D'après un rapport publié par le Département du Commerce et de l'Industrie de Russie sur la situation de l'industrie du papier jusqu'à la fin de 1897, le papier et les industries similaires comprennent 558 usines, produisant annuellement 51,7 millions de roubles et occupant 39 363 personnes. La fabrication du papier a été établie en Russie il y a deux cents ans; la principale matière première consiste encore en vieux chiffons de toile ; la toile étant portée par les classes paysannes se trouve, par suite, très abondante.

La Russie exporte de grandes quantités de chiffons sur lesquels on a établi, pendant quelque temps, un droit d'exportation de 0,3 rouble par poud ; il n'y a pas de droits d'importation. L'introduction de la fibre de bois mécanique a considérablement abaissé le prix du papier. On s'est mis à préparer la fibre de bois dans les districts où il était possible d'utiliser des forêts et une force hydraulique. Dans la Finlande surtout, cette industrie a pris une grande extension et on exporte de ce pays des quantités considérables.

La cellulose ligneuse de Finlande est également exportée en Russie et dans d'autres pays.

Malgré l'étendue de ses forêts et ses gisements de pyrites, la préparation de la fibre de bois dans la Russie proprement dite (la Finlande exceptée) n'est pas très importante, par suite de la cherté du combustible et la plus grande partie de la matière ligneuse employée est importée.

On emploie beaucoup, en Russie, des toitures en carton fort goudronné ; la production du pays n'est pas suffisante et ces toitures sont encore maintenant soumises à un droit de 0,6 rouble par poud.

En Russie, la production de fibre de bois mécanique est évaluée à 10 000 tonnes et celle de la cellulose de bois, à 16 000 tonnes. Les importations de bois de matière première se sont élevées à 35 000 tonnes en 1897. C'est surtout la Finlande qui produit la fibre mécanique ; la plus grande partie de la cellulose vient de l'Allemagne et de la Belgique.

Les fabriques de papier les plus importantes sont dans le district de Saint-Pétersbourg.

Les fibres de bois chimique et mécanique s'emploient surtout dans le nord et dans l'ouest ; dans les autres parties du pays, les chiffons de toile sont la principale matière première.

Les chiffons de coton constituent seulement 10 % environ de la quantité totale des chiffons employés. La majeure partie du papier est de qualité moyenne ou inférieure. La demande de papier de qualité supérieure est faible et c'est l'Etranger qui y pourvoit.

Il n'y a que deux ou trois fabriques dont les produits soient comparables au type allemand ou « papier normal ». Les papiers dans lesquels entre de la substance ligneuse sont moins forts que le papier allemand de même catégorie.

Parmi les industries qui se rattachent à celle du papier, la fabrication du papier de teinture tient la première place ; cette industrie a atteint un grand développement et les produits sont d'une qualité exceptionnellement bonne.

LE MONOPOLE DU CAMPHRE
A FORMOSE

(*Zeitschrift für angewandte Chemie* 1900, p. 943)

Formose détient actuellement le marché de camphre du monde. La production japonaise est retombée cette année à 300 000 livres, la Chine n'a jamais dépassé 220 000 livres ; par contre la production de Formose a crû constamment pour atteindre 7 000 000 de livres environ en 1895 ; depuis elle s'est maintenue au-dessus de 6 000 000 de livres.

Pour profiter de cet état de choses, le gouvernement japonais à placé sous son contrôle la fabrication du camphre et a fait de la vente de ce produit un monopole de l'Etat. Il semble avoir eu en vue un double but : d'abord créer à l'Etat une source notable de revenus, ensuite s'assurer la surveillance complète des forêts de camphriers. Pour rétablir ces forêts, le gouvernement compte faire des plantations de jeunes camphriers à Iokohama (Jaikoan), Lamshun (Nausho) et autres districts. Il est interdit de couper les jeunes camphriers pour en faire du bois de chauffage et l'on prend des mesures pour sauvegarder les rejetons jaillissant des vieilles souches.

La fabrication peut, maintenant comme avant, se faire dans certaines limites ; mais toute la production doit être vendue au gouvernement à un certain prix fixé d'avance. Ce prix est actuellement, pour le camphre brut, pris comme type par le gouvernement, de 35 yens par picul (17,50 dollars pour 133 1/3 livres), au bureau de réception, à Jaikoan (Jaipch). Il existe bien d'autres bureaux de réception, mais le prix du camphre à ces bureaux est diminué des frais de transport jusqu'à Jaipeh. Le gouvernement fixe aussi, chaque année, un certain quantum que les fabricants ne peuvent dépasser.

Pour l'année courante ce sera probablement 40 000 piculs, soit 5 333 333 livres. Le but de cette mesure est naturellement de maintenir une production suffisamment restreinte pour qu'il n'y ait pas encombrement du marché et, par conséquent, baisse

de prix. Pour atteindre ce but, le gouvernement n'a pas même eu besoin d'ordonner la fermeture de certains établissements. Le prix payé par le gouvernement est si peu élevé qu'un grand nombre de producteurs ont préféré renoncer à la fabrication.

Le camphre de Formose, à cause de sa forte teneur en huile et en impuretés a, au cours de ces dernières années, beaucoup perdu de sa réputation ; on en est arrivé à la conception fausse que le produit japonais cristallisait mieux. Pour remédier à cet état de choses, le gouvernement a envoyé des échantillons qui dorénavant serviront de base pour les expéditions. Il a, en outre, installé à Jaipeh une fabrique de camphre dans laquelle on purifie le produit brut de l'eau, de l'huile et des autres impuretés; le camphre est ensuite soumis à l'action d'une presse hydraulique qui le comprime en blocs de 10 kin (13,33 livres). Ces blocs sont enveloppés de papier huilé et expédié par dizaines dans des caisses en fer blanc. Ici donc, contrairement à l'ancien mode de faire, on ne peut plus acheter de camphre brut, mais seulement du camphre purifié et comprimé ; néanmoins, sur demande spéciale, on livre aux acheteurs du camphre brut, comme autrefois.

Le monopole du camphre est entré en vigueur le 5 aout 1899, mais le gouvernement autorisait les particuliers à vendre librement leurs approvisionnements, de sorte que le monopole n'a eu d'effet réel qu'à partir de cette année. Le 24 mars, le gouvernement informait les intéressés, japonais et étrangers qu'il offrait la ferme de la vente générale. Les conditions étaient les suivantes : Le fermier doit transporter le camphre aux marchés de Londres, Hambourg, New-York et Hong-Kong et en prendre chaque année 30 000-50 000 piculs au gouvernement. Le camphre se vend sous deux formes : « A » qui est le camphre purifié et comprimé et « B », le camphre brut. Si la quantité livrée au fermier en une année dépasse 50 000 piculs, le prix de l'excès est à débattre entre le gouvernement et le fermier. Le gouvernement prépare et emballe le camphre et le livre prêt à être exporté; le fermier ne peut modifier en aucune façon cet emballage. L'agent peut établir dans les principaux marchés des magasins lui permettant de toujours satisfaire à la demande. Le gouvernement se réserve le droit de vendre du camphre à d'autres personnes qu'au fermier, au même prix qu'à celui-ci, si le camphre est employé au Japon et si cette vente ne peut influer sur la quantité minimum à livrer au fermier. Le fermier doit fournir caution. Le gouvernement se réserve en outre d'intervenir si le fermier, par des actions d'intérêt personnel inconvenantes ou de nature illégale, tend à lui faire du tort en ce qui concerne ledit monopole.

La ferme a été acquise par la maison anglaise Samuel and C°, pour 10 ans, contre remise de près de 2 000 000 yens. Les prix fixés par celle-ci sont les suivants : Camphre « A » en blocs à Londres, Hambourg et New-York 107,843 yens par picul (53,92 dollars pour 133 1/3 livres), prix dans lequel ne sont pas compris certains droits d'entrée, à Hong-Kong 102,738 yens par picul. Pour le camphre brut à Londres, Hambourg et Paris, 99,702 yens (49,85 dollars). La ferme paye au gouvernement 85 yens pour le camphre brut et 95 yens pour le camphre « A ».

On ne peut encore établir avec certitude les bénéfices que le gouvernement retire du monopole. D'après des personnes compétentes, la préparation du camphre « A » revient au gouvernement à 25 yens par picul, y compris une perte de poids de 35 °/₀ et les frais généraux. D'après cela les nombres portés au dernier budget sont assez exacts : Pour une production de 39 000 piculs, les frais totaux sont évalués à

2 167 611 yens, y compris le prix d'achat, c'est-à-dire 34 yens par picul. Le rendement de l'industrie du camphre a été de 400 000 yens environ pour le gouvernement ; pendant l'année courante (1900), il sera 5 à 6 fois plus élevé.



BIBLIOGRAPHIE

Analyse chimique et purification des eaux potables, par Guichard (P.), membre de la Société chimique de Paris, Vice-Président de la Société de pharmacie de Paris. — Petit in-8, avec 18 figures (*Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire*). — Broché, 2 fr. 50. Cartonné, 3 fr.

Cet Aide-Mémoire arrive au moment où la question de la purification de l'eau vient d'agiter la presse politique et scientifique, les conseils d'hygiène et les administrations municipales. L'eau pure, du reste, est toujours une actualité. Il n'est pas de sujet qui intéresse à plus juste titre le savant aussi bien que le public. L'Auteur, qui s'en occupe depuis longtemps, s'est efforcé de résumer, dans les quelques pages d'un Aide-Mémoire, les principes rationnels qui doivent diriger aussi bien les villes que les particuliers.

Après avoir défini l'eau potable, l'auteur passe en revue les procédés d'analyse chimique de l'eau, les impuretés minérales et organiques mortes ou vivantes. Il étudie ensuite la distribution de l'eau dans les villes, question qui n'est connue que par des documents anciens ou faux ; il donne les premiers résultats d'une enquête qu'il poursuit sur cette question et dont les résultats complets seront publiés ultérieurement. Enfin il examine l'eau transformée en eau d'égout et enfin la purification de ces eaux résiduaires.

En résumé, l'auteur a réuni dans cet Aide-Mémoire les documents nécessaires aussi bien au praticien qu'au théoricien. Il espère avoir réussi.

Analyse des engrais. Recueil international des méthodes officielles en usage dans les principaux pays d'Europe et d'Amérique, par D. Siderski, ingénieur chimiste. — Libraire, M. Béranger. — Petit in-8 de 240 pages.

Nos lecteurs trouveront dans ce volume un abrégé des divers mémoires qu'ils ont eu successivement l'occasion de lire *in-extenso* dans le *Moniteur scientifique*.

L'Année industrielle, 1900, par Max de Nansouty. — F. Juven, éditeur, 122, rue Réaumur, Paris. — Prix : 3 fr. 50.

L'année 1900 devait fournir ample matière à l'habile vulgarisateur dont on peut dire que le volume, résumant les conquêtes scientifiques annuelles, est toujours attendu avec impatience et curiosité par ses lecteurs. M. Max de Nansouty, sans rien laisser de côté de sa provende périodique d'inventions, de découvertes, d'innovations variées, a trouvé d'attrayants sujets dans une série de visites à l'Exposition universelle. Au Champ de Mars, au Trocadéro, à l'Annexe de Vincennes de l'Exposition, les « leçons de choses » abondaient.

Tel est le programme général d'après lequel l'auteur a rédigé son *Année industrielle pour* 1900. On y trouve, comme à l'ordinaire, une grande et belle revue de la dernière étape du progrès scientifique, technique et industriel, en général. Une profusion de

jolies gravures complète le plaisir que l'on prend à lire ces pages écrites dans le style clair et gracieux qui a valu au fervent vulgarisateur une réputation depuis longtemps établie. Le nouveau volume de l'*Année industrielle*, comme les précédents, entrera, avec tout le charme de sa nouveauté, non seulement dans la bibliothèque des gens de science, mais encore dans celle de tous ceux qui veulent, sans fatigue et sans étude ardue, se tenir au courant du progrès actuel.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE JUIN 1901

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

Myasthénie pseudo-paralytique avec issue fatale ; autopsie, par le Dr Léonard Guthrie.

Biologie :

L'élimination de l'acétone dans ses rapports avec l'alimentation, par le Dr Schuman-Leclercq.

Pathologie interne :

Remarques sur le diagnostic des maladies du cœur, par le Professeur H. Senator.

Pathologie externe :

Traitement chirurgical de l'ascite ; opération de Talma, par N. M. Benissovitch.

Sociétés savantes :

Sociétés de chirurgie, par le Dr M. Péraire.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE JUILLET 1901

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

Avis divers 98

Acide acétique 99
Le sucre de betterave en Espagne 102
La production de mercure du monde en 1900 102
L'industrie du soufre de Sicile 103
L'industrie de l'amidon en Allemagne . . 103
La fabrication et la consommation de cellulose dans le monde 103
La culture du lin et la production d'huile de lin aux Etats-Unis 104
Les gisements de guano au Pérou 104
Production des matières sucrées artificielles 104
Le monopole du pétrole en Allemagne . . 104

Bibliographie 105
Die Schokoladen Fabrikation, von Dr Zipperer 105
Annuaire Universel de la Photographie ; par Charles Mendel 105
Revue des médicaments nouveaux et de quelques médications nouvelles ; par C. Crinon, pharmacien de 1re classe, ex-interne, lauréat des Hôpitaux de Paris, directeur du *Répertoire de Pharmacie* et des *Annales de Chimie analytique* 105
Palladium, iridium, rhodium ; par M. E. Leidié, professeur agrégé à l'Ecole supérieure de Pharmacie de l'Université de Paris 106
Les tourbillons cellulaires dans une nappe liquide, propageant de la chaleur par convection, en régime permanent ; par Bénard (Henri), ancien préparateur au Collège de France 106
Les industries céramiques ; par E. Auscher et C. Quillard, ingénieurs des arts et manufactures 106
Les Nouveautés chimiques pour 1901 ; par C. Poulenc, docteur ès sciences 107

Petites nouvelles 107

Annonces 106-112


MANUFACTURE DE CAOUTCHOUC
Michelin et Cie
Barbier & Daubrée 1832 - J.G. Bideau & Cie 1867
CLERMONT-FERRAND
Caoutchouc durci
Courroies de Transmission
NOTRE MAISON FABRIQUE SPÉCIALEMENT DEPUIS 1832
des Caoutchoucs de Première Qualité pour l'Industrie

ACIDE ACÉTIQUE

La concurrence étant devenue assez vive parmi les fabricants d'acide acétique, l'attention s'est portée récemment sur la possibilité de trouver des marchés étrangers pour écouler une partie de la production.

En conséquence, une circulaire a été adressée aux Consuls américains des différentes parties du monde pour leur demander de communiquer les renseignements qu'ils pourraient réunir touchant ce produit dans leurs différents districts.

Ils furent priés d'indiquer la consommation, le prix, le droit, si le produit est manufacturé et dans quelles proportions, la provenance, le genre de marchandise, soit en cristaux, soit à l'état liquide ; son degré de concentration et de pureté, le prix de transport et, en général, tous les détails susceptibles d'intéresser les fabricants américains.

Voici le résumé des réponses :

Budapest. — Consommation : demande considérable en Hongrie. Deux fabriques. Prix : 92 couronnes les 100 kilogrammes (220,46 liv.) pour 100°. Provenance : en dehors des deux fabriques, l'acide acétique est importée de la Silésie autrichienne. Forme demandée : les maisons de produits chimiques emploient des cristaux à 100°. Les fabriques de vinaigre achètent à 60° et 40° et diluent.

Prague. — Consommation : environ 660 000 livres. Prix : acide pur, à 80 %, 30 florins les 100 kilogrammes. Provenance : Hongrie, Slavonie et Bosnie. Forme demandée : acide pur, solide, à 80 %.

Reichenberg. — Consommation : lourde. Employé principalement en teinture. Prix : acide ordinaire, 24 à 30 couronnes les 100 kilogrammes et 56 couronnes les 100 kilogrammes pour l'acide raffiné. Provenance : pas d'importation. Acheté aux autres ports de l'Empire. Forme demandée : liquide.

Trieste. — Consommation : environ 200 quintaux par an. Prix : 24 à 26 florins le quintal (220,46 liv.). Provenance : pro vince autrichienne de Bohème. Forme demandée : acide pur à 80 %. Droits : droit d'importation autrichien, 20 florins d'or le quintal.

Vienne. — Consommation : plus de 700 livres sont employées à divers usages. Les exportations dépassent les importations. Prix : 0 fr. 6 la livre. Importations : Allemagne, Italie, Suisse, 7,3 ton. ; valeurs, 1 088 dollars. Exportations : différents pays européens, 441,2 ton. ; valeur, 60 539 dollars.

Anvers. — Consommation : pour la Belgique toute entière : environ 661 330 livres par an. Sur ce total, 551 150 livres à 40° et 110 230 livres à 80 %. Prix : environ 3,86 doll. le quintal pour l'acide à 40 % et 15,44 doll. le quintal pour celui à 80 %. Provenance : en très petite quantité d'Allemagne. Droit : 14,47 doll. les 26 417 gall.

Bruxelles. — Consommation annuelle de la Belgique, environ 400 000 kilogrammes ; 300 000 kilogrammes d'acide à 40 % pour les usages industriels et 100 000 kilogrammes à 80 %. Prix : gros 80 francs les 100 kilogrammes, net, non compris les droits. Droit : pour les acides à plus de 40 %, 75 francs l'hectolitre et pour l'acide cristallisé, 185 fr. 50 les 100 kilogrammes. Provenance : Allemagne. Forme demandée : cristallisé.

Gand. — Consommation : lourde. Importations, 4 500 kilogrammes et exportations, 49 203 kilogrammes. Provenance : Allemagne et, pour une faible part, la France. Prix : pour l'acide à 99°-100°, en cristaux de 92 à 97 francs les 100 kilogrammes et de 80 à 85 francs selon le vendeur. Forme demandée : pour faire du vinaigre.

France : Bordeaux. — Consommation : ne se fait pas dans ce district, mais est de fabrication française. Prix : pour le vinaigre, 1 franc le kilogramme ; pour l'acide cristallisé, 4 fr. 50 le kilogramme. Forme demandée : commercial pour le vinaigre.

Le Havre. — Consommation : employé sur une très grande échelle. Prix du quintal : cristallisé (d'acide pur en cristaux), 27,02 doll. ; pour la solution à 80 %, 20,25 doll. à 40 % ; 10,60 doll. à 33 %, 5,40 doll. On ne fait pas d'escompte. Provenance : aucune importation pour la consommation en France. Forme demandée : commercial à 40 %. Droit : acide rendu impropre à la fabrication du vinaigre et contenant moins de 40 % d'acide cristallisable, 1,93 doll. le quintal; contenant de 40 à 80 % d'acide cristallisable, 3,86 doll. contenant plus de 80 % d'acide cristallisable, 5,70 doll. Acide à fabriquer le vinaigre pour les solutions contenant moins 8 % d'acide cristallisable, 1,54 doll. les 26,418 gall. Pour chaque degré de plus, les solutions contenant plus de 8 % d'acide cristallisable, 1,54 doll. les 26,418 gall. Fret : de New-York au Havre, 26 1/4 cent. les 100 livres.

Nice. — Consommation : environ deux tonnes par an. Prix du quintal : pour l'acide à 100 %, 2 francs le kilogramme non compris le droit de régie qui est payé par l'acheteur. Forme demandée : cristallisé à 100 %. Provenance : on emploie uniquement l'acide français.

Lyon. — Consommation : estimée entre 500 et 600 tonnes annuellement. Prix du quintal : pour l'acide à 35 %, 5,79 doll. ; pour l'acide à 40 %, 6,18 doll. ; pour l'acide à 80 %, 19,30 doll. ; Forme demandée : acide concentré à 40 % pour la teinture de la soie. Provenance : tout est fabriqué en France.

Marseille. — Consommation : insignifiante. Prix du quintal : pour l'acide à 80 %, 22,19 doll. en entrepôt, sujet aux droits de régie de 19,68 doll. le quintal.

Paris. — Consommation : non indiquée. Forme demandée : pour l'alimentation et les usages industriels. Prix du quintal : pour les usages industriels, l'acide à 40 %, 6,56 doll. ; à 35 %, 6,18 doll.

Roubaix. — Consommation : importante sans indication de chiffres. Forme demandée : pour la teinture. Prix : 28 francs les 100 kilogrammes pour les quantités de 5 000 kilogrammes d'acide à moins de 3 %.

Allemagne. — Consommation non indiquée. Importations des pays européens : 1899, 21 660 ton-

neaux, 1 022 bouteilles ; 1898, 20 220 tonneaux, 304 bouteilles. Exportations dans les pays européens : 1899, 292 596 tonneaux, 269 8880 bouteilles ; 1898, 331 428 tonneaux, 238 692 bouteilles. Prix du quintal : acide à 80 %, 12,38 doll. ; acide à 100 %, 16,66 doll.

Bavière. — Consommation : non indiquée. Provenance : tout l'acide employé est de fabrication allemande. Prix : non indiqué.

Cobourg. — Consommation non indiquée : l'acide est employé à la fabrication du vinaigre. Prix gros : solution à 6 %, 1,90 doll. l'hectolitre ; solution à 9 %, 2,86 doll. l'hectolitre ; acide pur, de 20 à 21,4 cent. le kilogramme.

Crefeld. — Consommation : employé pour la teinture, chiffre non indiqué. Prix : première qualité, 17 marks (4.05 doll.) les 100 kilogrammes. Provenance : tout est fabriqué en Allemagne.

Dresde. — Consommation : importante, mais non évaluée. Prix : pour l'acide à 30 %, 8,3 cent. le kilogramme ; à 50 %, 11,9 cent. le kilogramme ; à 80 %, 19,8 cent. le kilogramme ; à 100 %, 21,6 cent. le kilogramme. Importation : nulle.

Hambourg. — Consommation : non indiquée. Importation : nulle. On exporte d'importantes quantités. Prix : 60 marks les 100 kilogrammes (14,28 doll.) le quintal pour l'acide à 100 %.

Hanovre. — Consommation : non indiquée. Prix les 100 kilogrammes pour l'acide à 98°-100° %, 56 à 60 marks pour l'acide à 80 %, 46 marks ; à 80 %, 6,42 doll.

Planen. — Consommation : non indiquée. Prix : de 5,71 doll. à 10,23 doll. les 100 kilogrammes. Importation : nulle.

Gibraltar. — Consommation : presque nulle.

Grèce. — Consommation : très faible. Prix : de 50 à 130 francs or les 100 kilogrammes ; 90 francs est le prix le plus général. Importé d'Allemagne à l'état liquide.

Italie. — Consommation : non indiquée ; il existe plusieurs fabriques d'acide acétique. Importations : pour l'année 1899, 207,7 ton. évaluées à 14781,47 doll. Provenance : France, Allemagne, Autriche-Hongrie et Grande-Bretagne. Droit par tonne : acide acétique (impur) 1,93 doll. ; acide à 10 % ou au-dessous, 28-95 doll. à plus de 10 % et à moins de 50 %, 173,50 doll. ; à 50 % et au-dessus, 347,40 doll. ; cristallisé, 366 dollars. Il existe aussi un droit sur les barils et les dames-jeannes. Pour les premiers, le droit varie entre 4 et 6 cents l'hectolitre ; pour les bouteilles, il est de 1,15 doll. le quintal. Importations : pendant l'année 1899, 38,6 ton. évaluées à 1728,73 doll. Prix : acide impur, 28 livres (5,40 doll.) ; acide à plus de 10 % et à moins de 50 %, 40 lires ; à 50 % 80 lires.

Castellamare. — Consommation : très limitée. Prix : 2,80 lir. le kilogramme. Importations : nulles. Forme demandée : liquide.

Florence. — Consommation : cinquante tonnes par an. Prix : Foncé pour les arts, 2,40 doll. le quintal ; blanc pour les arts, 6,14 doll. le quintal ; acide pur, glacial, 52 dollars le quintal. Importations : très faibles. Forme demandée : liquide.

Leghorn. — Consommation : insignifiante. Prix : acide à 98 %, 310 à 320 lires le quintal ; acide à 48-50 %, 155 à 165 lires le quintal. A ces chiffres, il faut ajouter un droit d'action local. Importations : environ 300 kilogrammes, d'Allemagne. Forme demandée : généralement l'acide a 30-40 %.

Messine. — La seule consommation est celle de l'acide pyroligneux employé dans la gravure. Provenance : Italie. Prix : 35 lires les 100 kilogrammes.

Venise. — Consommation : faible.

Guatémala. — Demande presque nulle. Seul, le vinaigre est importé.

Salvador. — Consommation : environ 400 livres. Vendu en bouteilles de 16 onces. Provenance : Allemagne.

Indes Occidentales Anglaises. — Consommation : environ 300 gallons. Prix : comme en Angleterre, 20 schillings le quintal plus 25 % pour ce marché. Provenance : Angleterre. Forme demandée : dilué sous forme de vinaigre.

Indes Occidentales Hollandaises. — Consommation : tout à fait insignifiante. Arrive sous forme de vinaigre fortement dilué.

Brésil. — Consommation : une loi défend rigoureusement l'emploi de l'acide acétique pour la fabrication du vinaigre et les autres usages ont peu d'importance. Prix : varie entre 36 et 70 cents le kiogramme. Provenance : Angleterre, France et Allemagne.

Guinée Anglaise. — Consommation : glacial, 26 gallons. Les acides de différents degrés arrivent sous forme de vinaigre. Prix moyen : 10 cents la livre environ. Provenance : Angleterre. Droit : pour les acides à 66 % et au-dessus, 0 fr. 12 la livre : pour ceux à moins de 66 % et à plus de 10 %, 60 cents.

Chili. — Consommation : évaluée à 1 500 kilogrammes environ, acides à 80 %, 1,50 pes. le kilogramme et 3 pesos le kilogramme, cristallisé. Provenance : Allemagne.

Colombie. — Consommation : modérée ; environ 3 000 livres. Prix : de 97 cents pour l'acide allemand à 50 % à 23 cents pour l'acide glacial français à 100 %. Droit : 45 centavos le kilogramme, ce qui équivaut à 2,8 cent. U. S. or le kilogramme.

Equateur. — Consommation : insignifiante.

Paraguay. — Consommation : trop faible pour être mentionnée.

Uruguay. — La valeur des importations depuis plusieurs années s'élève en moyenne à 2 800 dollars par an. Provenance : Belgique, Allemagne et Angleterre. L'acide, fortement concentré, est livré en bouteilles et paye un droit de 57 1/2 % sur l'évaluation de la douane qui est de 80 cents le kilogramme. Frets défavorables au commerce américain.

Egypte. — Consommation : inconnue. Prix : acide glacial à 100 %, en caissettes de 50 kilogrammes, 67,50 marks les 100 kilogrammes. Provenance : Allemagne. Forme demandée : blanc pour vinaigre.

Madagascar. — L'importation est prohibée.

Madère — Consommation : insignifiante. Prix : environ 6 dollars le quintal pour la meilleure qualité commerciale, ou 20 cents la livre pour l'acide glacial. Provenance : Grande-Bretagne. Forme demandée : liquide et glacial.

Maroc. — Consommation : environ 5 000 litres. Prix : environ 40 cents espagnol le litre. Provenance : Allemagne. Forme demandée : comme extrait ou essence de vinaigre.

Sainte-Hélène. — On n'en emploie qu'une quantité infinitésimale.

Afrique du Sud. — Consommation : environ 7 462 gallons dans la colonie du Cap, et 813 gallons au Natal. Prix : moyen c. i. f. Le Cap ; 1 schilling 6 pence pour l'acide glacial.

Bombay. — Consommation : environ 1 000 jarres annuellement. Prix : environ 7 roupies la jarre (2,24 doll.). Provenance : Angleterre et Allemagne.

Calcutta. — Consommation : non indiquée. Le prix dominant en Angleterre est de 25 schillings le muid.

Chine. — Le district du Consulat de Hankau est le seul dont on ait reçu des informations positives. La consommation est évaluée à 200 livres annuellement. Prix de détail : 25 à 30 cents l'acide ordinaire et 0 fr. 45 or pour l'acide glacial. Les prix du gros n'ont pas été indiqués. Provenance : Angleterre et Allemagne. Forme demandée : liquide.

Inde Hollandaise. — Consommation : non indiquée. Prix : acide glacial, 40 cents le kilogramme ; acide acétique, 15 cents ; dilué, 8 cents. Provenance : Allemagne. Forme demandée : liquide à 40/42 %, et 98°-99° %.

Hollande. — Consommation : considérable. Importation : On estime qu'elle varie entre 100 000 et 150 000 livres par an. Droit : acide anhydre au-dessous de 100°, 1,2 cent. le litre. A 100°, 1 1/4 cent. le litre ; au-dessous de 100° (selon la force de l'acide) le droit le plus élevé est 14,84 doll. l'hectolitre. Prix : calculé sur la base de l'acide à 100 %, 32 cents le kilogramme. Pour l'acide pur on paye de 12,72 doll. à 13,20 doll. le quintal, plus un droit d'environ 12 cents le kilogramme.

Russie. — Consommation : non indiquée. Tout est fabriqué en Russie. Prix : de 5,70 doll. à 14,50 doll., selon le degré de concentration. Droit : 3,10 doll. les 36 livres. Importation : le droit rend l'importation impossible dans la pratique. Forme demandée : liquide.

Espagne. — Consommation : entre 500 et 550 tonnes. On emploie surtout l'acide à 30-80 % pour la teinture. Prix : sur une base décidée à Barcelone de 70 pesetas les 100 kilogrammes pour l'acide à 40 % ; 60 pesetas pour l'acide à 35 % ; 50 pesetas pour l'acide à 30 % et 16,50 doll. les 100 kilogrammes pour l'acide à 98-100 %. Droit : l'acide industriel est, pour la majeure partie, fabriqué en Espagne ; l'acide étranger est exclus par suite du droit élevé de 50 pesetas les 100 kilogrammes. Importation : l'acide pur à 98-100 % est importé d'Allemagne en dames-jeannes, de 130 à 150 livres.

Norvège. — Consommation : entre 3 000 et 4 000 gallons annuellement, principalement d'acide à 80 %. Prix : environ 40 cents le gallon. Provenance : la Suède pour la majeure partie.

Suède. — On fabrique l'acide acétique en grande quantité en Suède et les exportations dépassent les importations. Pendant l'année 1898, ces dernières ont atteint 74 954 livres et les premières 157 975. Les importations venaient principalement de France. Prix : pour l'acide à 50 %, 35 ores le kilogramme ; pour l'acide à 75 %, 60 ores le kilogramme ; pour l'acide à 99-100 %, 63 marks les 100 kilogrammes. Droit : pour le vinaigre et l'acide acétique en tonneaux : à 10 % et au-dessous 10 ores le kilogramme ; pour chaque pour cent en plus, le droit augmente de 1 ore par kilogramme ; en dames-jeannes et en bouteilles, sans tenir compte du degré de concentration, 1 krona le kilogramme.

Suisse. — Consommation : non indiquée. Production d'acide acétique nulle. Prix : moyen, 31 francs le quintal et les frais de bouteilles en sus. Importations : en 1899, 9 248 quintaux représentant 20 771 livres. Droit : le vinaigre à concentration double et les esprits de vinaigre contenant 12 % d'acide et au-dessus, expédiés en tonneaux, ont à payer un droit de 10 francs par quintal, poids brut. Les vinaigres de toutes espèces en bouteilles, en jarres de terre, etc., contenant plus de 12 % d'acide et n'excédant pas 50 livres, poids brut, payent un droit de 30 francs par quintal, poids brut.

Dominion du Canada. — Consommation : minimum, 10 000 gallons. Prix : pour l'acide garanti pur à 80 % à 20° centigrades, poids spécifique, 1 064,4 1/2 cent. la livre. Acide pur, poids spécifique 1,55,52 1/2 cent. Importations : des Etats-Unis et d'Europe pendant une année qui se termine au 30 juin.

Avec un excédent de garantie 1 917 gallons, estimés à 1 789 000. Non rectifié, de n'importe quelle concentration ne dépassant pas 30 %, 11 319 gallons évalués à 606 dollars.

Terre-Neuve. — Consommation : 160 gallons. Prix : acide pur, 51 cents ; impur, 3 cents. Provenance : Angleterre. Droit : 33 1/3 %.

Mexique. — Consommation : pendant l'année fiscale 1898-99, on a importé 140 261 kilogrammes évalués à 17 806 dollars or. Prix : environ 70 cents le kilogramme, argent. Provenance : la totalité vient d'Allemagne en jarres de verre de 5 kilogrammes chacune.

Costa-Rica. — Consommation : insignifiante. Provenance : pays d'Europe, 559 kilogrammes ; Etats-Unis, 35 kilogrammes. Total en livres pour l'année 1896 : 1 309. Droit : 11 cents le kilogramme, ce qui équivaut, selon le taux actuel du change, à 4 1/2 cent. or américain.

Japon. — Le seul port consulaire qui donne des renseignements est Yokohama. Les importations, en 1899, se sont élevées à 252 535 livres évaluées à 23 218 dollars. L'acide est mis dans des dames-jeannes de 20 à 3 kilogrammes. Prix du kilogramme.

22 cents à 24 cents. Forme demandée : qualité employée, acide à 95-98 %, pour l'acide à plus de 96 %.

Perse. — La quantité consommée est trop insignifiante pour mériter d'être mentionnée.

Siam. — Consommation : environ 100 livres. Prix : acide pur, 10 cents la livre. Provenance : Angleterre.

Straits Settlements. — Consommation : très faible. Prix : moyen 35 cents ; Mexicain (17 cents or) détail. Provenance : Angleterre. Pur en onces et en bouteilles de 2 onces.

Turquie d'Asie. — Consommation : limitée, environ 1 320 livres. Prix : environ 0 fr. 66 la livre. Provenance : France, Allemagne, Autriche et Angleterre.

Nouvelle Galles du Sud. — Importations : pendant l'année 1898, 20 847 gallons évalués à 3 455 livres. Prix : environ 200 dollars la tonne. Provenance : Royaume-Uni et Allemagne.

Nouvelle Zélande. — Consommation : l'emploie surtout pour la fabrication du vinaigre. Importations : pendant l'année 1899, 293 275 livres évaluées à 1 571 398 dollars. Surtout l'acide glacial. Provenance : Royaume-Uni, Allemagne, Belgique, Etats-Unis, Nouvelle Galles du Sud et Victoria. Droit : acide ne dépassant pas 30 %, 1/12 penny la livre. Pour chaque 10 % en plus, 1/2 penny d'augmentation par livre. L'acide glacial est taxé à 2 % *ad valorem.* Prix de gros pour l'acide glacial, 23 cents et 24 cents la livre pour 30° valeur réelle. 1 cents de plus pour chaque 10 % en partie.

Tasmanie. — Consommation : environ 800 gallons. Prix : un peu plus de 12 cents la livre, droit payé. Droit : 1 schilling le gallon quand la solution ne contient pas plus de 6 % d'acide absolu et 1 cent d'augmentation pour chaque 1 % d'acide. Provenance : Nouvelle Galles du Sud et Victoria.

Victoria. — Importé en quantité limitée. Est fabriqué ici. Il existe un droit d'importation de 6 cents par livre.

LE SUCRE DE BETTERAVE
EN ESPAGNE

(*Foreign Office Annual Series*, n° 2560, mars 1901).

Parmi les plus importantes des nouvelles industries qui se développent rapidement en Espagne, on peut citer la fabrication du sucre de betterave.

Jusqu'à ces dernières années, l'immense quantité de sucre de canne importée de Cuba empêchait l'extension des fabriques de sucre de betteraves, quoique plusieurs fonctionnassent avec succès.

La perte de Cuba et la nécessité de faire face à la demande nationale de sucre qui en fut la conséquence, éveilla l'attention générale à l'importance de la question. On se hâta de créer des usines et il existe aujourd'hui vingt-quatre fabriques de sucre de betteraves en plein fonctionnement et dix-huit autres en construction en plus des dix-neuf fabriques de sucre de canne.

Avec une population de 18 200 000 habitants et une consommation annuelle évaluée à 5,53 kilos (12 livres 1/6) par tête, soit un total d'environ 100 000 tonnes et sans marchés étrangers où il y aurait avantage à exporter, il est évident qu'une production excessive se trouve menacée.

Quel que soit le résultat dans l'avenir pour les propriétaires de fabriques, la création de cette nouvelle industrie est d'une grande importance pour le pays en général.

La culture de la betterave est aujourd'hui un facteur important dans les districts agricoles et, comme la récolte est moins susceptible d'être ruinée par les changements de temps et les ravages de la maladie que les céréales et les vignes, elle offre une source moins aléatoire de revenu.

L'importation du sucre se trouve actuellement réduite à de très faibles proportions. Pendant l'année 1899, on n'a importé que 9 301 tonnes estimées à 4 420 000 pesetas (177 000 livres); sur cette quantité, près de 8 000 tonnes évaluées à 3 721 000 pesetas (149 000 livres) ont été importées de Cuba, 1 000 tonnes des Iles Canaries et de plus faibles quantités d'Allemagne, de France et de Porto-Rico.

LA PRODUCTION
DE MERCURE DU MONDE EN 1900

(*Chemische Industrie*).

La demande en mercure a augmenté en 1900 et, néanmoins, la production a diminué. Les emplois de ce métal, soit pour la métallurgie, soit pour l'industrie, vont croissant, tandis que l'extraction ne se fait pas sur une plus grande échelle. En somme, on a trouvé peu de nouveaux gisements; parmi les plus prospères de ces derniers, il faut citer les mines de Zugilbar, dans les Nouvelles Galles du Sud. On évalue à 32 315 bouteilles (soit 1 122 tonnes métriques), la production de mercure des Etats-Unis; elle avait été de 30 493 bouteilles en 1898, et seulement de 28 879 bouteilles en 1899. La production de la Californie seule s'élèverait à 30 365 bouteilles, elle tend donc à se relever (30 116 bouteilles en 1898, 28 618 en 1899). Quelques anciennes mines sont en décadence, l'exploitation de quelques autres s'est notablement améliorée. La production du Texas et de l'Orégon est insignifiante.

En Espagne, la production de mercure est descendue de 1 357 tonnes en 1899, à 1 225 tonnes en 1900 ; du reste, on ne peut avoir que des estimations approximatives. En Autriche, l'extraction du mercure s'est élevée de 504 tonnes en 1899, à 550 tonnes en 1900. En Italie, on a traité cette année une plus grande quantité de minerai que l'année précédente, mais sa teneur était plus faible, la production a été de 220 tonnes contre 201 en 1899.

Les réserves de Londres, autrefois considérables, sont près d'être épuisées. L'importation londonienne est tombée de 52011 bouteilles en 1899, à 17028 bouteilles en 1900.

Cela provient surtout de ce que les usines espagnoles ont traité directement avec les consommateurs, sans passer par l'intermédiaire des maisons anglaises.

Durant cette année, le prix du mercure a été élevé et remarquablement constant. On n'a, pour ainsi dire, pas noté d'oscillation à New-York ; par grandes quantités, la bouteille se payait 51 sh., par quantités plus petites, 52,50 sh. à 54 sh. A San-Francisco, les prix ont baissé lentement de 52 sh. à 48 sh., pour l'intérieur, et de 47,5 sh. à 45 sh. pour l'exportation; les prix moyens de l'année ont été 50,05 sh. pour l'intérieur et 46,38 sh. pour l'exportation. Les prix, à Londres, n'ont varié que de 10 sh., au début de l'année, le prix le plus élevé a été 9 £, 12 sh., 6 d., le plus bas, à la fin de juin 1900, 9 £, 2 sh., 9 d.

L'INDUSTRIE DU SOUFRE
DE SICILE

(*Eng. and Mining Journal*, février 1900, p. 180).

En 1900, les exportations de soufre se sont élevées à 557 668 tonnes, au lieu de 479 637 tonnes en 1899, ce qui représente une augmentation de 78 637 tonnes, soit 14,1 % sur l'année précédente.

MM. Emile Fog et fils, de Messine, estiment comme suit le mouvement en 1900 :

Etats-Unis et Canada, 162 233 tonnes ; France, 103 647 tonnes ; Italie, 101 073 tonnes ; Royaume-Uni, 23 973 tonnes ; Allemagne, 28 702 tonnes ; Etats-Scandinaves, 22 681 tonnes ; Russie, 21 090 tonnes ; Autriche, 21 594 tonnes ; Grèce et Turquie, 19 647 tonnes ; Hollande, 1 895 tonnes ; Belgique, 9 721 tonnes ; Espagne, 6 187 tonnes ; les autres pays, 6 810 tonnes.

Ce sont les Etats-Unis, la Hollande et les Etats Scandinaves qui accusent pour l'exportation les augmentations les plus considérables par rapport à l'année 1899.

En Sicile, les marchandises en magasin au 31 décembre 1900, s'élevaient à 221 204 tonnes, tandis qu'il y avait 277 098 tonnes en 1899 et 248 025 tonnes en 1898.

L'INDUSTRIE DE L'AMIDON
EN ALLEMAGNE

(*Bd. of Trade J.*, 27 décembre 1900, 715).

Le Gouvernement allemand a réuni dernièrement les statistiques relatives à la production des diverses branches d'industrie dans l'empire. Les chiffres indiquant la quantité et la valeur des différentes espèces d'amidon (à l'exception de l'amidon de riz) produites en Allemagne, ont été fournis par le Ministère de l'Intérieur et récemment publiés dans les *Nachrichten für Handel und Industrie.*

Bien que ces chiffres se rapportent à l'année commerciale 1897-1898, ils peuvent présenter un certain intérêt, à titre d'indication sur le rendement de cette branche de l'industrie allemande.

Le tableau suivant donne la quantité et la valeur des principaux produits de l'industrie de l'amidon :

	Quantité	Valeur
	100 kilos	Marks
Amidon de pomme de terre .	1 344 578	20 666 820
» de froment	121 291	4 591 219
» de maïs	85 076	2 236 892
Fécule de pomme de terre. .	4 158	110 734
Sucre d'amidon	71 733	1 749 363
Sirop de glucose	348 021	8 293 456
« Colorant »	48 113	1 556 593
Dextrine et gomme d'amidon.	189 588	5 338 069

LA FABRICATION
ET LA CONSOMMATION DE CELLULOSE DANS LE MONDE

(*The Paper Makers Monthly Journal*).

Le meilleur client de la Finlande est l'Allemagne qui a importé, en 1898, 5 066 941 livres de cellulose, tandis que la France en importait 3 688 845 livres et la Grande-Bretagne 2 589 100 livres.

Les Etats-Unis ont vendu, pendant l'année qui s'est terminée au 30 juin 1900, pour 389 471 shillings de cellulose en Angleterre et pour 41 530 shillings en Allemagne.

La Norwège en a exporté, en 1898, 522 155 343 livres en Angleterre, 95 595 610 livres en France, 59 718 890 livres en Belgique, 21 126 666 livres en Espagne et 17 470 673 livres en Danemark.

La plus grande partie de l'exportation belge, en 1899, est dirigée sur la France (21 126 666 livres), la Russie (7 323 539 livres) et les Etats-Unis (1 040 325 livres).

En 1899, l'Autriche-Hongrie a exporté 84 522 820 livres de cellulose. Sur ce total, l'Italie a importé 23 218 140 livres, la France 21 796 060 livres, l'Allemagne 18 474 940 livres, la Russie 10 579 360 livres et les Etats-Unis 273 020 livres.

La Suède, en 1898, a fourni 188 029 131 livres de cellulose à l'Angleterre, 46 701 485 livres à la France, 40 286 758 livres à la Belgique, 35 387 279 livres à l'Allemagne, 29 874 024 livres au Danemark, 23 125 329 livres à la Norvège et 22 644 646 livres à la Hollande.

En 1899, le Canada a expédié en Angleterre la majeure partie de son exportation, soit pour 671 704 shillings, l'importation des Etats-Unis n'a été que de 578 329 shillings. Par contre, le Canada a exporté pour 912 041 shillings de bois pour la fabrication de pâte de bois, dont 876 690 shillings aux Etats-Unis.

Le meilleur client de l'Allemagne pour la cellulose est la France qui, en 1899, en a importé 35 421 450 livres. Parmi les autres pays, la Russie a importé d'Allemagne, 2 284 360 livres, l'Angleterre 17 396 940 livres, la Hollande, 11 626 780 livres, la Belgique, 20 366 280 livres et la Suède 6 230 840 livres.

LA CULTURE DU LIN
ET LA PRODUCTION D'HUILE DE LIN AUX ETATS-UNIS

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*).

Aux Etats-Unis, on ne cultive le lin que pour en extraire l'huile. En 1884, la récolte en graines de lin ne dépassait pas 9 000 000 de bushels (à 36,3 lit.), mais, depuis cette époque, à part quelques mauvaises années, la production a été toujours en augmentant, pour atteindre 18 millions et demi de bushels en 1899. Sur cette quantité, on exporte, en tout, 2 794 846 bushels valant 352 566 dollars. Si l'on estime à 1 million et demi de bushels la quantité de graines nécessaire aux semailles et si l'on évalue l'importation totale à 107 000 bushels, valant 135 400 dollars, on trouve qu'il reste 14 millions et demi de bushels de graines servant à fabriquer de l'huile. Il existe actuellement trente-cinq fabriques d'huile de lin aux Etats-Unis. La plupart appartient à la « American Linseed C° », le trust qui a repris les affaires de la « Linseed C° ». Les marchés d'huile principaux sont Minneapolis et Duluth et, en seconde ligne, Chicago.

La manutention a été continuellement améliorée. En 1860, les tourteaux contenaient encore 14-18 % d'huile, ils n'en renferment, actuellement, pas plus de 6 %.

L'exportation s'est élevée, en 1898, à 88 676 gallons (valant 39 411 dollars) et, en 1899, à 107 032 gallons (valant 48 120 dollars).

On a exporté, en 1898, 434 237 866 livres de tourteaux et de farine de lin pour 498 759 030 livres en 1899.

LES GISEMENTS DE GUANO
AU PÉROU

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*).

D'après M. Fallon, chimiste au département péruvien des mines, les gisements de guano renferment, approximativement, les quantités suivantes d'engrais.

I. GUANO PRÊT A ÊTRE EXPORTÉ

	Quantité en tonnes	Teneur en Az	Teneur en P^2O^5
Chipana (Tarapaca)	40 000	5,12 7,03	18,11 14,11
Gisement n° 3. Lobos de Apnera .	40 000	2,22 2,64	27,32 23,49
» n° 4. » »	5 000	4,21 5,01	13,95 11,52
Autras gisements » »	25 000	3,26	25,48
Total. . . .	110 000		

II. GUANO QU'IL EST NÉCESSAIRE DE PURIFIER

Punta de Lobos (Tarapaca)	30 000	0,50 2,42	7,95 12,90
Gisements de Lobos de Apnera .	80 000	2,16 2,59	15,94 16,15
» » de Tierra. .	250 000		
Total . . .	360 000		

III. GUANO RÉSERVÉ A LA CONSOMMATION LOCALE

Chucumata et Patache (Tarapaca)	10 000	4,00	12,00
Punta Grueza (Tarapaca)	40 000	1,85	14,50
Iles Chincha	10 000	7,17	8,17
Total . . .	60 000		
Total général. . .	530 000		

PRODUCTION DES MATIÈRES
SUCRÉES ARTIFICIELES

La production des matières sucrées, dont le début, en Allemagne, remonte en 1880, a pris, dans presque tous les pays européens, malgré les entraves et les obstacles qu'on lui a suscités, un essor considérable. C'est ainsi que la saccharine, pour laquelle le premier brevet date de 1880, est devenue très bon marché, proportionnellement à sa puissance sucrante. En 1900, l'exportation des matières sucrées artificielles s'est considérablement accrue. Elle a été de 457 quintaux pendant le premier semestre 1900, contre 256 quintaux dans la période correspondante de 1899. C'est la Russie qui en importe toujours le plus, 21- quintaux contre 83 quintaux dans le premier semestre 1899. Les Etats-Unis en ont importé 123 quintaux contre 55 quintaux ; la Grande-Bretagne 35 quintaux. La valeur de l'exportation allemande de ces composés s'est élevée à 800 000 marks dans les six premiers mois de 1900, contre 420 000 marks dans la période correspondante de 1899. Pour l'année entière 1899, cette valeur était de 926 000 marks, la valeur de l'importation s'est élevée à 184 000 marks.

LE MONOPOLE DU PÉTROLE
EN ALLEMAGNE

On écrit de Worms à la *Gazette de Francfort* :

Les quatre filiales de la Standard Oil C°, Mannheim-Bremer Petroleum-Gesellschaft, Rieth and C°, deutsch-amerikanische Petroleum-Gesellschaft et american Petrol C°, se sont entendues pour monopoliser complètement le commerce du pétrole. Elles ont tenté de s'adjoindre les divers détaillants en leur offrant certains avantages. Dans ce but, elles fournissent gratuitement aux marchands les récipients ; ceux-ci restent naturellement la propriété de la compagnie qui seule a le droit d'en disposer. Par contre, on refusait aux détaillants le droit de se procurer en tout temps du pétrole, comme cela existait jusqu'alors. C'est sur ce point que l'on n'a pu s'entendre. Les détaillants se sont assuré l'appui des marchands en relation avec la Pure Oil C° et avec

Carl W. Gehlig, les deux maisons d'importation de pétrole russe et américain de Hambourg. Ils ont, en outre, décidé de faire faire à leurs frais des récipients en tôle, ceux-ci ne reviennent qu'à 26 marks.

La hausse du prix de vente, en 1899, a été de 7 pfennigs par litre, cela correspond, pour les 120 000 000 de litres que consomme l'Allemagne, à un total de 8 400 000 marks.

BIBLIOGRAPHIE

Die schokoladen Fabrikation, von Dr Paul Zipperer, 2e édition, avec 99 figures et 2 planches. Librairie M. Krayn, Berlin, w, 1901.

Cet ouvrage, de plus de 300 pages, est un traité complet de la fabrication du chocolat, précédé d'une étude détaillée sur le cacao (semina cacao).

Les premiers chapitres sont consacrés à la géographie du cacaoyer, à ses caractères botaniques, à la statistique des exportations et importations du cacao, à sa composition chimique et aux méthodes d'analyse. Les autres chapitres traitent des substances et aromates ajoutés au cacao, sucre et saccharine, vanille et vanilline, noix muscade, cardamone, huiles essentielles, matières colorantes et moyen de les reconnaître.

Avec le chapitre IX, on arrive à la fabrication du chocolat, dont Buisson a donné, en 1736, le premier traité sous le nom de « Guide pratique de la fabrication du chocolat ». C'est l'ingénieur parisien, G. Hermann, dont Savy et Cie, rue de Charenton, sont les successeurs, qui construisit, dès 1830, les premières machines pour la fabrication du chocolat. L'industrie du chocolat est donc essentiellement française et l'on peut s'étonner de voir, dans cet ouvrage, répété sur *chaque* gravure d'un appareil, le nom de Lehmann, de Dresde, alors que ces appareils ne sont, souvent, que la copie de ceux de Savy et Cie. Ce traité manque donc, à ce point de vue, d'originalité, car il semble que toutes les figures ne soient que la reproduction d'un prospectus, catalogue illustré de la maison Lehmann, de Dresde, alors qu'il aurait beaucoup gagné à nous donner les premiers et derniers appareils perfectionnés des différents constructeurs, sans s'inquiéter de leur nationalité.

Ce chapitre IX gagnerait beaucoup à être refait à ce point de vue, car nous ne voulons pas croire que le Dr Paul Zipperer a écrit son ouvrage uniquement pour placer les appareils de la maison Lehmann, sans quoi nous l'aurions retourné au libraire sans l'annoncer.

Le chapitre X est consacré à la fabrication de ce qui est communément connu sous le nom de « cacaos ».

C'est la poudre débarrassée du beurre de cacao, soit par la vapeur d'eau, avec ou sans pression, soit par les alcalis, carbonate de potasse ou de soude, de magnésie (méthode hollandaise), ammoniaque et carbonate d'ammoniaque (procédé allemand).

Le chapitre XV traite des recherches chimiques et microscopiques des préparations de cacao.

Le chapitre XVI se rapporte aux arrêts et ordonnances concernant les préparations à base de cacao.

M. Charles Mendel, 118, rue d'Assas, à Paris, nous prie d'informer nos lecteurs qu'il met en ce moment la dernière main à un **Annuaire Universel de la Photographie**, comportant, classées par spécialités, pour le monde entier, les adresses de tous les fabricants et marchands d'articles photographiques, ou d'objets s'y rattachant.

Désireux de doter le monde photographique d'un travail aussi complet et aussi exact que possible, il prie MM. les fabricants et négociants intéressés, de vouloir bien lui envoyer, 118, rue d'Assas, leurs catalogues, prix courants et tous imprimés ou documents de nature à l'éclairer. — Il sera également reconnaissant aux personnes qui voudront bien l'aider de leurs conseils ou de leurs renseignements.

Revue des médicaments nouveaux et de quelques médications nouvelles, par C. Crinon, pharmacien de 1re classe, ex-interne lauréat des Hôpitaux de Paris, Directeur du *Répertoire de Pharmacie* et des *Annales de Chimie analytique*, 8e édition, chez MM. Rueff et Cie, éditeurs, 106, boulevard Saint-Germain, Paris. — Prix : 4 francs.

Dans la huitième édition qu'il publie aujourd'hui, M. Crinon a introduit les médicaments nouveaux ayant fait leur apparition dans le courant de l'année qui vient de s'écouler ; parmi ces médicaments, les plus importants sont : l'*Aniodol*, l'*Apocodéine*, la *Basicine*, les *Cacodylates* de *fer*, de *gaïacol* et de *mercure*, le *Créosoforme*, l'*Epicarine*, l'*Eupyrine*, le *Gaïakinol*, l'*Hétol*, l'*Igazol*, la *Persodine*, le *Phosote*, le *Sidonal* et le *Taphosote*.

Certains articles, tels que ceux consacrés au *Formol*, à la *Tuberculine*, etc., qui avaient été complétés ou modifiés en tenant compte des nouvelles recherches faites sur ces substances, ont été reproduits dans cette édition.

Continuant de se conformer au système qu'il a adopté dans le principe, M. Crinon a consacré peu de place aux substances encore peu étudiées et ne paraissant pas destinées à un véritable avenir thérapeutique, et les développements dans lesquels il est entré ont été, en général, proportionnés à l'importance réelle ou présumée des médicaments.

Le plan de l'ouvrage est resté le même : on y trouve indiqués sommairement et successivement, pour chaque substance, le mode de préparation, les propriétés physiques et chimiques, les caractères distinctifs, l'action physiologique, l'action thérapeutique, les formes pharmaceutiques qui se prêtent le mieux à son administration, et enfin, les doses auxquelles elle peut être prescrite.

Les premières éditions de la *Revue des médicaments nouveaux* de M. Crinon ont reçu, des médecins et des pharmaciens, un accueil qui perme

d'augurer le même succès pour celle qui vient de paraître.

Palladium, iridium, rhodium, par M. E. Leidié, professeur agrégé à l'Ecole supérieure de Pharmacie de l'Université de Paris, 1 vol. in-8 de 395 pages (Fait partie de l'*Encyclopédie chimique* de Frémy, t. III, 17e cahier, 3e fascicule). — Vve Ch. Dunod, éditeur, Paris, 1901. — Prix : 17 fr. 50.

Cet ouvrage, qui fait suite au *Ruthénium* et à l'*Osmium* parus en 1900, est dû à la plume d'un élève de Debray et de Joly, M. E. Leidié, dont la compétence en ce sujet si spécial est connue et appréciée de tous les chimistes.

Ce livre n'est pas seulement la monographie complètement documentée de tout ce qui a paru sur ces trois métaux ; l'auteur y a ajouté le fruit des nombreuses observations personnelles qu'il a rassemblées au cours de ses longues recherches effectuées au laboratoire de l'Ecole Normale.

M. Leidié, dans l'historique, a fait ressortir le rôle méconnu, mais important, que les savants français ont joué en ce qui concerne la découverte de ces métaux. Dans le cours de l'ouvrage, il a fait la part de ce qui est à négliger des travaux confus des anciens, et il s'est attaché à faire connaître les travaux si remarquables de Jörgensen, sur les bases ammoniées du Rhodium, ainsi que ceux de Palmaër encore inconnus en France, sur les bases ammoniées de l'Iridium. Signalons tout particulièrement la Bibliographie très complète et très soignée.

M. Leidié aura rendu service, non seulement aux lecteurs désireux de s'instruire, mais encore aux travailleurs qui sont à la recherche de quelque sujet d'étude ; son livre leur servira de guide, car ils y rencontreront des renseignements que l'on ne trouve nulle part ailleurs.

Les tourbillons cellulaires dans une nappe liquide, propageant de la chaleur par convection, en régime permanent, par Bénard (Henri), ancien préparateur au Collège de France. In-8 raisin de VI-86 pages avec 28 figures ; 1901, 3 francs. — Librairie Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55, à Paris.

Quand les divers points d'une masse fluide présentent des températures inégales, les courants provoqués par les différences de densité transportent de la chaleur par *convection*. Ces courants, peu étudiés jusqu'ici, font l'objet du présent travail. Après une description du phénomène général, l'auteur discute les méthodes d'examen basées sur des propriétés mécaniques, les méthodes fondées sur l'étude optique de la surface libre, puis les mesures d'ordre cinématique. Enfin, dans une qnatrième partie, on étudie les dispositifs pour la mesure des dimensions des cellules.

L'auteur a mis ici en évidence l'existence d'un régime permanent stable dans ce curieux phénomène et donne avec les dispositifs employés le résultat de ces mesures.

Les industries céramiques, par E. Auscher et C. Quillard, ingénieurs des arts et manufactures. 1 vol. in-16 de 280 pages avec 53 figures, cartonné. (*Encyclopédie industrielle*). — Prix : 5 francs (Librairie J.-B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille, à Paris).

M. Auscher vient de publier, en deux volumes de l'*Encyclopédie industrielle*, un traité de céramique qui expose toutes les connaissances acquises sur cette industrie dont l'Exposition de 1900 a été l'apothéose. M. Auscher a longtemps étudié les spécimens exposés par tous les pays et son livre est au courant des découvertes les plus récentes.

Le premier volume est consacré à la *Technologie générale de la céramique :* classification des poteries, argile, feldspaths, kaolins, quartz, craie, pâtes et couvertes, outillage céramique, séchage et cuisson, fours d'essais, décorations des poteries, colorants céramiques.

Le deuxième volume est consacré à la *Technologie spéciale des diverses industries céramiques :* terres cuites, tuiles, briques, faïences, grès et porcelaines.

Voici un aperçu des matières traitées dans ce deuxième volume :

Histoire de la céramique. — Poteries non vernissées poreuses. — Terres cuites. — Briques. — Tuiles. — Tuyaux. — Jarres. — Cuviers. — Alcarrazzas. — Pots à fleurs. — Pipes en terre. — Filtres. — Carreaux. — Poteries vernissées à pâte poreuse. — Poteries lustrées. — Faïences stannifères. — Majoliques. — Faïences à vernis transparents. — Faïences de Deck. — Couvertes. — Faïences fines. — Poteries vernissées à pâte non poreuse. — Grès. — Porcelaines. — Porcelaines dures. — Porcelaines de Sèvres. — Porcelaines ordinaires. — Porcelaines orientales. — Porcelaines tendres. — Porcelaines non vernissées à pâte non poreuse. — Grès non vernissés. — Biscuits.

Les Nouveautés chimiques pour 1901, par C. Poulenc, docteur ès sciences. 1 vol. in-8 de 337 pages avec 213 figures, 4 francs. Librairie J.-B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille, à Paris.

Ce volume, où sont méthodiquement passés en revue les nouveaux appareils de laboratoire et les méthodes nouvelles de recherches appliquées à la science et à l'industrie, rendra de grands services aux chimistes, en raison de l'extension toujours croissantes que prennent les publications françaises et étrangères de chimie pure et appliquée.

On a rangé dans un premier chapitre les nouveaux appareils de physique, s'appliquant à la chimie : mesures des températures, détermination des densités, des poids moléculaires, de la viscosité.

Le deuxième chapitre comprend les appareils de manipulation chimique : fours à moufles, brûleurs, appareils à acétylène, appareils à faire le vide, agitateurs, appareils à production de gaz, etc.

Le troisième chapitre passe en revue les appareils d'électricité se rattachant aux opérations chimiques. La part de l'électrochimie a été considérable dans les progrès réalisés pendant l'année 1900 : le four électrique tend de plus en plus à passer du laboratoire dans l'industrie.

Le quatrième chapitre est destiné à l'analyse en général, puis à l'analyse des gaz, à l'analyse métallurgique, aux analyses d'industrie chimique, à l'analyse des substances alimentaires et à l'analyse médicale.

Enfin, dans le cinquième chapitre ont été rassemblés tous les appareils intéressant la bactériologie.

Ce volume passe en revue toutes les productions intéressantes réunies à l'Exposition de 1900.

PETITES NOUVELLES

Congrès des sociétés industrielles techniques et savantes.

Le Comité d'Organisation prie instamment les Membres de la Société Industrielle et toutes autres personnes qui désireraient prendre part au Congrès, qui s'ouvrira à Rouen le 19 août prochain, d'envoyer leur adhésion au plus tôt et, en tous cas, avant le 15 juillet, au siège de la Société, 2, rue Ampère.

Déjà la Cie des chemins de fer de l'Ouest a consenti, en faveur des personnes qui se rendront au Congrès, une diminution de 50 °/₀ sur ses tarifs ordinaires. La même réduction est attendue des autres Compagnies.

Les formalités à remplir pour l'obtention de cette importante réduction peuvent amener des retards qu'il importe d'éviter en se faisant inscrire le plus tôt possible.

Dès que les adhésions lui seront parvenues, le Comité fera connaître aux intéressés les conditions imposées et les délais accordés par les Compagnies et fournira aux Membres qui lui en feraient la demande tous les renseignements nécessaires à leur séjour pendant la durée du Congrès.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE

AOUT 1901

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO DE JUILLET 1901
DE LA
MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

Injections hypodermiques de quinine, influence des abcès et escharres sur la marche des infections paludéennes graves ; par le Dr A. Giuseppe Cipriani.

Pathologie interne :

Tachycardie et arythmie d'origine syphilitique ; par M. Breitmann. — Syphilis de la cloison interventriculaire ; par M. Breitmann. — Sur les névroses cardiaques ; par le Professeur A. Schmidt.

Bactériologie :

Sur la formation des boues médicinales ; par B. A. Libov.

Thérapeutique :

Hyperthermie et médication antithermique ; par A. G. Naumann. — A. Finkelstein : Injections de cinnamate de soude aux tuberculeux.

Sociétés savantes :

Sociétés de chirurgie, par le Dr M. Péraire.

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO D'AOUT 1901
DU
MERCURE SCIENTIFIQUE

Avis divers 114
L'industrie du sucre en Portugal ; par M. H. Mastbaum 115
L'acide sulfurique au Japon 115
L'industrie de l'amiante au Canada . . . 116
La récolte d'indigo aux Indes anglaises en 1900 117
La situation de l'industrie russe 117
Production et exportation d'huile de menthe et de menthol cristallisé 118
La production de manganèse du monde. 119
La situation du marché de salpêtre du Chili 119
Rapports consulaires américains ; Nouveaux gisements de soufre en Russie. 120
La palmine ou beurre artificiel retiré de l'huile de coco 120
Le syndicat du soufre en Sicile 120
L'industrie du sucre en Espagne 120
La soie artificielle en Europe 120
Raffinage électrolytique des métaux aux Etats-Unis 120
Production minière du Canada en 1900. 121
Bibliographie 121
L'éducation physique en Suède ; par Demeny (Georges), professeur d'éducation physique de la ville de Paris, chargé de mission par le Ministère de l'Instruction publique . . . 121
Les Œuvres de Jeunesse au Palais des Congrès 121
Traité de chimie industrielle ; par R. Wagner et F. Fischer, quatrième édition entièrement refondue, rédigée d'après la quinzième édition allemande ; par le Dr Gautier . 121
Les carbures d'hydrogène (1851-1901) ; par M. Berthelot, sénateur, secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences, professeur au Collège de France. — Recherches expérimentales — Extrait de la préface 122
Annonces 122-128

L'INDUSTRIE DU SUCRE
EN PORTUGAL

Par **M. H. Mastbaum.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, janvier 1901).

Tout le sucre consommé en Portugal est de provenance étrangère. Dans ce pays, on ne cultive ni la canne à sucre, ni la betterave, bien que, sans nul doute, cette culture puisse se faire, dans certaines provinces, dans des conditions favorables.

Pour la canne à sucre on ne peut conclure à cette possibilité qu'en comparant les parties les plus méridionales du Portugal, le sud de la province des Algaraves, aux parties de l'Andalousie où cette culture est pratiquée. On trouve dans cette province des terres analogues à celles qu'on rencontre aux environs de Grenade et de Malaga où la culture de la canne est florissante. Les conditions climatériques sont aussi identiques.

Vers 1880, on fit, dans les Algaraves, des plantations d'essai de canne à sucre et de coton, mais on ne sait pas grand'chose sur les résultats qu'elles ont donnés.

Par contre, vers 1890, on fit avec succès, dans plusieurs districts du Portugal central, des essais de culture de betterave. A la même époque, un consortium Allemand s'efforçait d'introduire, en Portugal, cette industrie. A la tête de ce consortium, était M. Langen, bien connu dans les milieux sucriers du Rhin, l'administrateur allemand était M. Goerz et l'administrateur portugais, M. José Julio Rodrigues, professeur à l'Ecole polytechnique de Lisbonne. Le gouvernement progressiste d'alors soutint cette entreprise de toutes façons et était tout prêt à la protéger le plus possible. Sous la direction d'un fermier allemand habile et expérimenté, les essais de culture institués par la société allemande donnèrent de très bons résultats. Les essais effectués par la direction générale portugaise de l'agriculture en diverses stations nouvellement installées furent aussi très encourageants. Ceux effectués à Coimbra ont été décrits dans un excellent mémoire de M. Vogel, chimiste à la station de Coimbra (*Journal für Landwirtschaft*, 1891). Des rapports sur les expériences faites dans les autres stations sont consignés dans le bulletin de la section d'agriculture du ministère des travaux publics. Il est donc évident qu'on peut obtenir des récoltes abondantes de betteraves de bonne qualité, tout au moins dans les régions temporairement inondées par les fleuves du Portugal central. Il faut seulement que les semailles se fassent le plus tôt possible, au commencement ou au milieu d'avril. Cette condition est nécessaire, il faut, en effet, que la récolte puisse se faire avant les pluies de septembre ; sans cela, la qualité serait de beaucoup inférieure.

Au moment où les espérances du consortium allemand allaient se réaliser, il se produisit, par suite de difficultés coloniales avec l'Angleterre, un changement de ministère et tout le projet tomba dans l'eau. Le gouvernement portuguais a dû, dans la suite, payer à la société allemande une indemnité comme compensation de la violation de ses promesses.

Avec le ministère progressiste qui suivit, le projet de culture revint sur le tapis, sans, néanmoins, se dessiner nettement. Les essais entrepris à cette époque donnèrent naissance, dans la région de Coimbra, à une raffinerie qui ne vécut que quelques années.

Actuellement, un consortium français, à la tête duquel est M. Chapuy, directeur de la compagnie royale des chemins de fer, étudie l'introduction, en Portugal, de la culture de la betterave. Il est douteux que cette tentative ait plus de succès que les précédentes. Les agriculteurs en général, et surtout ceux dont l'opinion est représentée par des syndicats ou de grandes associations, sont résolument hostiles à cette culture. Ils craignent d'être traités par la compagnie sucrière, qui ne pourrait subsister que grâce à la création d'un monopole, comme les cultivateurs de tabac de la province de Douro le sont par la compagnie qui possède le monopole du tabac.

Quant aux colonies, les îles du cap Vert et les Indes portugaises, qui envoyaient à la métropole quelques centaines de tonnes de sucre de canne, n'entrent plus en ligne de compte. Par contre, une compagnie créée en 1893 a pris, au cours de ces dernières années, une importance croissante. Elle a importé 1 200 tonnes en 1899 et l'on prévoit qu'elle en importera 2 500 pendant l'année courante.

Les droits sur le sucre comprennent trois catégories : 1° sucre en poudre raffiné d'après le système portugais ; 2° sucre supérieur au n° 20 hollandais ; 3° sucre non spécialement dénommé. Les droits sur les deux premières classes sont de 145 reis par kilogramme, sur la troisième, de 120 reis.

L'ACIDE SULFURIQUE
AU JAPON

(*Chem. and Druggist*, 23 mars 1901).

Des rapports venus du Japon à New-York établissent que la consommation d'acide sulfurique à 50° s'est élevée à 62 000 000 livres au moins en 1900.

On estime que les fabricants de poudre de blanchiment ont consommé 21 700 000 livres, tandis que les raffineurs de pétrole en ont consommé 18 600 000 livres ; les 21 700 000 livres restantes ont été demandées par le Gouvernement, les engrais artificiels et les autres industries.

On a exporté, paraît-il, 3 100 000 livres et une certaine quantité de cet acide sulfurique est allée en Chine.

Cette année, le Japon compte sur un accroissement de production d'acide sulfurique.

Cet acide est tiré en grande partie des pyrites natives, car la production et les importations de soufre sont relativement faibles.

L'INDUSTRIE DE L'AMIANTE
AU CANADA

(*Moniteur Officiel du Commerce*).

La province de Québec fournit environ les 90 % de l'amiante consommée dans le monde. Il y a quelque vingt ans, les emplois de ce minéral étaient encore très restreints. L'Italie était presque le seul pays qui en produisît alors et elle le vendait à des prix très élevés. Depuis cette époque, grâce à sa faible conductibilité calorifique, à son incombustibilité et à sa structure fibreuse, l'amiante est utilisée pour nombre d'emplois industriels, pour la garniture des pistons de machines à haute pression, le revêtement des conduites de vapeur et des chaudières, la filtration des acides, comme matière isolante, etc.

Au moment de sa découverte au Canada, en 1878, des industriels étrangers reconnurent son importance. La production d'amiante n'était au début que de quelques centaines de tonnes, elle s'élevait déjà, en 1880, à 4 000 tonnes et passait en 1898 à 15 892 tonnes, représentant, y compris 7 122 tonnes de produits accessoires, une valeur de 511 256 dollars.

Le capital des sociétés productrices est d'environ 2 millions de dollars et la valeur du matériel employé s'élève à 1 demi-million de dollars. Cette industrie occupe, en outre, 800 ouvriers. La situation des gisements est telle que les frais de transport sont très minimes. Les mines de Thetfort et du lac Noir sont sur la voie du chemin de fer de Québec, celles de Dauville sont desservies par un embranchement spécial.

Les autres pays où l'on a trouvé de l'amiante sont : l'Italie, la Russie, la Corse, la Hongrie, la Suède, les Nouvelles Galles du Sud, l'Amérique du Sud et le Sud-Africain. La plupart de ces gisements ne sont pas exploités ; au reste, ils ne fourniraient que peu d'amiante et les frais d'extraction suffiraient à empêcher toute lutte avec le produit canadien.

La densité de l'amiante canadienne est égale à 2,5. Sa couleur est blanche ou verdâtre. Les fibres isolées sont blanches, brillantes, soyeuses et longues de 1/8 de pouce à 3 pouces, on en trouve, cependant, qui atteignent 5 et 6 pouces. Les gisements sont situés dans de la serpentine décomposée dans tous les sens, sans direction déterminée, ils s'étendent sur 100 pieds et plus. Le rapport des fibres à la substance pierreuse est variable. Au début, lorsqu'on n'employait que des fibres de 1/4 à 1/2 pouce, on tenait pour exploitables les gisements donnant 1 à 3 %, à 2 % c'était satisfaisant, à 3 %, très avantageux. Aujourd'hui, les appareils plus perfectionnés donnent un rendement de 6,10 et 15 %. Les minerais moins fibreux sont utilisés pour la fabrication de l'asbestic.

Le prix, d'abord de 80 dollars la tonne, est monté, en 1893, à 200 et 250 dollars, ils s'abaissèrent ensuite de nouveau. Actuellement, les prix, pour une marchandise de première qualité, varient entre 80 et 110 dollars, les qualités inférieures se payent 40 à 50 dollars, la masse pour papier 15 à 25 dollars et pour asbestic 3 à 10 dollars.

Les gisements, sauf celui de Broughton, sont à ciel ouvert. Les tranchées ne dépassent guère 120 pieds en profondeur. Comme force motrice pour les perforatrices, on emploie la vapeur ou l'air comprimé. Les installations du triage sont situées à proximité immédiate des mines et du chemin de fer. Depuis vingt ans que l'extraction dure, ces mines ont produit plus de 100 000 tonnes d'amiante, d'une valeur de 4 000 000 de dollars environ.

Les sociétés productrices sont les suivantes : à Thetford : Bell Asbestos C°, King Bross C° et Jonhsons C° ; — au lac Noir : R. T. Hopper, Glasgow and Montreal Asbestos C°, United Asbestos C°, J. Wertheimer et J. Reed ; — à Dauville : Asbestos and Asbestic C° ; — à Ottawa : Ottawa Asbestos C°.

LA RÉCOLTE D'INDIGO
AUX INDES ANGLAISES EN 1900.

(*Zeitschrift für angevandte Chemie*).

On possède les renseignements officiels suivants, sur la récolte d'indigo aux Indes en 1900 :

Au Bengale, les cultures s'étendaient sur 361 000 acres contre 449 000 en 1899. Cette décroissance provient de ce que, dans le Béhar septentrional, on a substitué d'autres cultures à celle de l'indigo en présence du bas prix de cette substance au cours des trois dernières années. La récolte a été, en général, bonne dans le Sud-Béhar, mais mauvaise dans le Bas-Bengale. On estime aux 80 % d'une récolte normale la récolte moyenne de la province (dans le Béhar seul 87 %, dans le Bas-Bengale 54 % au maximum). Dans les 5 districts indigotiers principaux du Béhar, la récolte a été de 60 942 factoreimaunds (1 factoreimaund = 33,868 kil.), dans les autres districts du Bengale, de 10 638 factoreimaunds.

Dans les provinces du Nord-Ouest et dans l'Oudh, on a planté plus d'indigo qu'en 1899 ; les plantations couvraient 271 296 acres, soit 17 % de plus que l'année précédente. La moyenne des plantations a été néanmoins de 55 % inférieure à celle des cinq dernières années, de 18 % inférieure à cellé des dix dernières années. La récolte est estimée égale aux 65 à 87 % d'une récolte normale ; elle a été de 47 293 factoreimaunds, contre 26 966 en 1899. Le rendement a donc été meilleur de 75 % environ, il reste inférieur de 5 à 12 % à celui des dix à cinq dernières années.

Dans le Pungab, la surface cultivée en indigo est estimée 115 700 acres, 19 % de plus qu'en 1899 et 11 % de plus que durant les cinq dernières années. La récolte en graines est un peu inférieure à la moyenne, celle en matière colorante, un peu supérieure.

A Madras, on a cultivé un peu plus de 200 000 acres, en gros les 2/3 seulement de la moyenne. Le déchet est surtout considérable à Kistna, où les prix élevés des céréales ont forcé les planteurs à abandonner la culture de l'indigo. La récolte est estimée

39 500 centners, soit 18 % de plus qu'en 1899, mais la moitié seulement de la récolte moyenne des dix dernières années.

Calcutta, Madras, Bombay et Karachi ont exporté, au cours de ces cinq dernières années, les quantités suivantes d'indigo (exprimées en centners).

	1895-96	1896-97	1897-98	1898 99	1899-1900
Calcutta . . .	111 714	109 001	71 364	81 779	79 078
Madras . . .	60 706	41 629	47 356	41 203	38 701
Bombay . . .	7 330	8 607	9 631	5 681	6 641
Karachi . . .	5 870	8 195	4 690	4 966	5 849

L'exportation des deux ports les plus importants, Calcutta et Madras, a beaucoup diminué ; elle semble devoir décroître encore, dans les huit premiers mois de l'année courante (avril à novembre), ces deux ports n'ont expédié que 19 599 centners contre 30 926 centners dans la période correspondante de 1898 et 39 261 centners dans celle de 1896.



LA SITUATION DE L'INDUSTRIE RUSSE

(*Chemiker-Zeitung*, 1900, p. 1138).

L'industrie russe traverse, depuis quelques années, une période très difficile, qui ne semble devoir se terminer que par un krach considérable. Ces symptômes sont surtout manifestes dans l'Oural, et ceux qui en paraissent responsables, à part les Russes, sont les Belges et les Français qui, sans bases sérieuses, ont créé, avec une activité fabuleuse, toutes sortes d'industries, surtout des installations métallurgiques. On s'est livré à une débauche de communications sur la quantité de matières premières en Russie dans les journaux politiques de France et de Belgique. On a colloqué les actions aux petits capitalistes et les fondateurs se sont enrichis. Il faut signaler que ce sont les administrateurs et les directeurs techniques qui souvent ont été responsables des mauvais résultats, ils se sont contentés de garnir leurs poches et ont négligé l'intérêt des actionnaires. Ces faits ne se sont pas seulement produits dans les cas où la direction centrale était très éloignée de l'exploitation même, mais dans ceux mêmes où elle siégait sur les lieux. Les gens désintéressés en viennent ainsi fréquemment à penser que les administrateurs généraux ont pu couvrir certaines irrégularités.

L'installation des hauts-fourneaux de Wichaichin, construite pour produire, par an, 1 million de pouds de fonte, est un exemple de la légèreté avec laquelle certaines entreprises ont été faites dans l'Oural. Les frais ont été faits par la Société métallurgique de la Volga-Wischiera ; ils se sont élevés à 2 millions et demi de roubles. Une fois l'installation achevée, on s'aperçut que le transport des minerais et des charbons était impossible, qu'il fallait encore dépenser quelques millions à l'établissement d'un chemin de fer.

La situation des entreprises d'or et de platine est désespérée. Les actions sont tombées de 60 à 90 % au-dessous du pair, et, dans beaucoup de cas, ont perdu toute valeur. C'est ainsi que la nouvelle Société française pour l'extraction du platine, qui possède des gisements très riches, ne produit, par an, que 50 pouds de platine au lieu des 130 pouds prévus. Il en résulte un dividende de 1 1/4 %, et l'on doit cependant admettre que, d'une façon générale, l'extraction du platine est plus profitable que celle de l'or. Actuellement le prix du poud (16,4 kil.) de platine est de 14 500 roubles, et les frais d'extraction ne dépassent pas 4 000 à 7 000 roubles.

Au cours des neuf premiers mois de cette année, l'Oural a produit 4241,2 kil. de platine soit 787,2 kil. de moins que dans la période correspondante de l'année précédente. C'est, entre autres, ce qui a causé la hausse de ce métal.

La Société par actions, créée par Spenemann et Imschenetzki, a dû entrer en liquidation après qu'on eut prouvé que l'Oural septentrional ne possède pas de gisements de platine. Une société franco-russe a dû suivre le même chemin, ses laveries d'or, situées dans le sud de l'Oural, ne renfermaient pas d'or. Le fondateur d'un groupe industriel exclusivement russe, de Matlekowich, a dû rendre au gouvernement 52 concessions de gisements d'or du cercle d'Orenburg, faute d'avoir pu réunir les capitaux nécessaires. Une seconde Société, dans le même cercle, a rendu, de la même façon, 25 concessions acquises en 1897 et 1898. Remarquons qu'en 1901, à la réunion générale des métallurgistes de l'Oural, on offrait aux enchères 196 concessions d'or, parmi lesquels les 75 précédentes. La grande installation de hauts-fourneaux de Lukjanow (cercle de Tscherdiusk), mise en marche récemment, a dû fermer ses portes faute de capitaux.

Ce n'est pas l'Oural seul qui souffre ; dans d'autres parties de la Russie, les choses ne sont pas en meilleur état. Les hauts-fourneaux de Krementschuk, la distillerie de bois, d'autres hauts-fournaux, jusqu'à des fours à coupole, cessent de marcher.

Comme nous l'avons dit, les capitalistes belges se sont fortement intéressés aux entreprises industrielles russes. Malheureusement ces entreprises périclitent toutes plus ou moins. Le bilan de l'année passée le montre à l'évidence : La fabrique de ciments d'Odessa, au capital de 2 millions et demi, enregistre 646 000 francs de pertes ; la société métallurgique d'Odessa, au capital de 1 300 000 francs boucle avec un déficit de 637 000 francs et entre en liquidation.

Malgré ces échecs, les Belges ne se découragent pas et fondent de nouvelles sociétés par actions ; aux cours de cette année, ils ont ainsi versé, pour de nouvelles sociétés, plus de 135 000 000 francs. En général, on admet que les Belges ont fondé 148 sociétés représentant un capital de 494 000 000 francs. Sur ce nombre, 8 sociétés n'ont pas encore publié de bilan, 3 sont en liquidation, sur 64 autres on ne sait rien. Il en reste 75 en activité représentant un capi-

tal de 266 000 000 francs. Sur celle-ci, 56 donnent un dividende total de 17 500 000 francs, les autres travaillent à perte.

On ne peut pourtant pas prétendre que ces entreprises n'étaient pas faites en leur temps. La Russie est un sol fécond pour les industries de toutes sortes, honnêtement fondées et bien dirigées. Celles qui pourront utiliser convenablement la situation critique actuelle peuvent compter sur un bel avenir. Aussi commence-t-on à réformer quelques entreprises en convertissant les anciennes actions et en en émettant de nouvelles ; on fait aussi des conventions pour éliminer certains piètres concurrents et maintenir les prix.

Ces derniers temps, les Anglais commencent à établir quelques industries, notamment pour le naphte. C'est ainsi que s'est fondée à Londres, le 31 octobre 1900, la « Anapa Liquid. Fuel and Petroleum C° Limited », au capital de 25 millions de francs. Cette société, après expertise du Prof. Redwood, a acquis, d'un groupe de financiers de Kiew, des terrains pétrolifères dans la région de Kouban et va commencer ses opérations avec un capital initial de 3 millions de roubles.

Un second groupe de capitalistes anglais a acquis les gîtes pétrolifères du cercle de Sterlitamaks (gouvernement d'Oufim) dans l'Oural. Ces régions ont été étudiées par les ingénieurs Dubinin et Ewreinow, mais le capital nécessaire à leur exploitation n'a pu être trouvé à Moscou.

La Kaspische Handels Gesellschaft, au capital entièrement versé de 450 000 roubles, a repris les entreprises de naphte des marchands Ter-Oganow et Caruchanow à Bakou.

Les fabriques et les gîtes pétrolifères de Binagadi, Bepeks, Grozni, etc., appartenant aux noirs Ryloki, ont été achetés, au prix de 7 millions et demi de roubles, par une société anglaise.

La tourbe prend, actuellement, une grande importance à cause de la disette de houille. Une Société, fondée à Kiew, au capital de 450,000 roubles, entièrement versé, est actuellement en tractations avec le prince N. W. Repinine pour l'acquisition des gisements de tourbe qui lui appartiennent et couvrent une surface de 230 dessjétines vers une profondeur de 6,50 m. Un autre gisement, situé dans le district de Pultawa, va, très prochainement, être mis en exploitation.

On a découvert des mines de plomb assez importantes près de Mogilew, sur la rive gauche du Derlo. Il s'est déjà trouvé des spéculateurs pour les prendre à ferme, et ils ont fait appel aux capitalistes étrangers, surtout aux Allemands.

On annonce qu'on a trouvé des diamants dans les mines d'or des rivières Kamenka et Kanarka, près de la colonie cosaque de Kosdrod (gouvernement d'Ouranie).

Disons, enfin, que la Société Electron russe (capital 1 875 000 roubles) fondée en avril 1899 par F. W. Koch, a commencé l'installation d'une fabrique pour la production électrolytique de la soude et du chlorure de chaux à Slaviausk (gouvernement de Karkow). Dans son voisinage se trouve la première fabrique russe de soude à l'ammoniaque qui appartient à Liubimow, Solvay et Cie.

PRODUCTION ET EXPORTATION
D'HUILE DE MENTHE ET DE MENTHOL CRISTALLISÉ

(*Chemische Industrie*).

On extrait, au Japon, l'huile de menthe de la menthe poivrée (*Mentha piperita* Thumb.) que les indigènes nomment « hakka ».On cultive en petits champs cette plante à une altitude de 2 000 pieds environ et on la soumet, sur place, à une distillation primitive. L'huile impure obtenue est expédiée aux ports, surtout à Iokohama, le marché principal. Là, par des procédés très simples, on en sépare le menthol cristallisé, environ 40 °/₀ du poids de l'huile. L'huile résiduelle renferme encore 10 °/₀ de menthol.

La majeure partie de l'huile de menthe résiduelle et du menthol cristallisé est exportée ; on n'en emploie que très peu au Japon. Jadis, on exportait aussi beaucoup d'huile brute, aujourd'hui on la traite, par le procédé dont nous venons de parler, avant de l'exporter et on la sépare en menthol et huile résiduelle.

Il n'existe pas de statistique officielle sur la production japonaise d'huile de menthe, mais la production est, à peu de chose près, égale à l'exportation.

L'exportation de menthol de 1897 à 1899 se répartit comme suit :

Pays de destination	1899		1898		1897	
	Quantités (Kins)	Valeur (Yens)	Quantités (Kins)	Valeur (Yens)	Quantités (Kins)	Valeur (Yens)
Indes anglaises	3 443	16 096	2 196	10 473	1 557	7 106
France	4 340	19 522	545	2 040	565	2 216
Allemagne	10 502	43 926	4 995	20 757	13 621	57 648
Angleterre	7 537	29 601	3 465	13 953	2 250	8 205
Hong-Kong	9 568	42 759	12 007	49 752	4 559	15 681
Etats-Unis	10 201	43 442	2 295	8 874	7 583	31 484
Autres pays	19	72	87	353	589	2 410
Total	45 605	195 424	25 590	106 202	30 728	124 750

Le kin correspond à 600 grammes, le yen vaut 2 fr. 60.

Le tableau suivant résume les exportations d'huile de menthe pendant cette même période (1897-1899).

Années	Quantités (Kins)	Valeur (Yens)
1897	26 876	55 956
1898	19 811	52 043
1899	30 605	73 123

Comme port de destination on indique presque exclusivement Hong-Kong ; de là, cependant, l'huile a dû être expédiée en Europe.

La récolte de 1900 n'est pas encore estimée, mais on pense que c'est une bonne récolte moyenne.

Les prix subissent des variations importantes ; dès que la demande augmente, ils montent rapidement. Pour le menthol, le prix varie entre 460 et 600 yens par picul (60 1/2 kil.) ; pour l'huile résiduelle entre 225 et 275 yens par picul.

LA PRODUCTION DE MANGANÈSE DU MONDE

(*Chemische Industrie*).

Par suite de l'emploi toujours plus étendu du manganèse dans la métallurgie du fer, on exploite plus qu'autrefois les importants gisements que l'on connaît de ce métal. Tandis qu'autrefois l'Espagne, l'Allemagne (Thuringe et Hesse) et l'Autriche-Hongrie (Moravie) suffisaient à alimenter le marché, c'est la Russie qui est devenue le centre principal de production.

En 1899, on a extrait 800 000 tonnes de minerais de manganèse, dont 400 000 tonnes en Russie, 140 000 tonnes en Espagne et en Portugal, 77 000 tonnes aux Indes, 62 000 tonnes au Brésil et 59 000 tonnes en Allemagne.

Les gisements du Brésil ne sont que partiellement exploités. On n'exploite que les mines de Queluz, Miguel, Burnier et Gaudarella dans l'Etat de Minas Geraes ; elles fournissent, en grande quantité, de la manganite et de la pyrolusite de très bonne qualité. La mine Usina Wigg (Miguel Burnier) renferme environ 2 000 000 de tonnes de minerais faciles à exploiter. En d'autres endroits, le minerai est de valeur moindre parce qu'il renferme du phosphore ou est mélangé de houille ou de matières terreuses.

Le Chili a exporté, surtout en Angleterre, 23 000 tonnes de manganèse, et, au cours des dix dernières années, 367 000 tonnes.

L'Allemagne et la Belgique comptent, encore des gisements inexploités. Ce dernier pays a produit, en 1899, 16 440 tonnes de minerai.

La Suède, pendant cette même année, a extrait 2 358 tonnes de minerai et 363 000 tonnes de pyrolusite. Les moyens de communication y sont assez difficiles, ce qui gêne le développement de cette industrie.

Il est probable qu'à l'avenir les Etats-Unis seront surtout alimentés par Cuba. En effet, la seule province de Santiago compte 88 mines de manganèse, sur une surface de 4 015 hectares. De 1890 à 1893, Cuba a exporté aux Etats-Unis 62 601 tonnes de minerai. La guerre avec l'Espagne interrompit totalement ce commerce en 1894 ; en 1895 et 1896, l'exportation n'a pas dépassé 750 tonnes. A la fin de la guerre, plusieurs mines ont été rachetées par des industriels américains et seront probablement, sous peu, remises en exploitation.

Il existe beaucoup de gisements encore intacts dans les colonies britanniques. C'est ainsi que, dans les Nouvelles Galles du Sud, on trouve des minerais à très haute teneur en métal. Leur extraction ne sera cependant rémunératrice que si on leur trouve un débouché ou si l'on crée une industrie indigène utilisant le manganèse.

LA SITUATION DU MARCHÉ DE SALPÊTRE DE CHILI

(*Chemische Industrie*).

La comparaison des statistiques pour 1900 conduit à conclure que la consommation de salpêtre du Chili a légèrement décru au cours de cette année. Ce fait ne s'était pas produit depuis 1892 où l'on en avait consommé environ 881 000 tonnes contre 927 000 en 1891 ; l'Europe entrait dans ces chiffres pour 784 000 tonnes en 1892 et pour 829 000 tonnes en 1891. La consommation totale n'augmenta pas beaucoup en 1893, mais elle s'accrut constamment depuis jusqu'à l'arrêt actuel. Le tableau suivant indique la consommation et les exportations de salpêtre du Chili depuis 1885.

Années	Consommation			Exportations du Chili
	en Europe	en Amérique	Totale	
	en milliers de tonnes			
1885	395	50	445	431
1886	410	60	470	445
1887	482	70	552	693
1888	637	68	705	758
1889	656	79	735	930
1890	780	104	894	1 035
1891	829	98	927	783
1892	784	97	881	795
1893	783	107	890	933
1894	842	100	942	1 082
1895	916	110	1 026	1 210
1896	945	105	1 050	1 075
1897	980	110	1 090	1 060
1898	1 040	140	1 180	1 265
1899	1 160	155	1 315	1 370
1900	1 129	185	1 314	1 432

La consommation des pays autres que l'Amérique et l'Europe est faible et peut être estimée à 20 000 tonnes, cela porte le total pour le monde entier à 1 334 000 tonnes contre 1 335 000 tonnes en 1899. Le recul en 1900 est donc très faible : l'Amérique a

consommé 30 000 tonnes de plus qu'en 1899, l'Europe 31 000 tonnes de moins. L'importation des ports allemands (Hambourg, Brème et Nordenham) présente une diminution plus considérable. Elle est tombée de 511 000 tonnes en 1899 à 456 000 tonnes en 1900, soit une diminution de 55 000 tonnes. On a cherché à attribuer ce fait à la difficulté de transport par eau à l'intérieur de l'Allemagne, difficulté provoquée par la grande sécheresse de l'été ; mais la diminution porte aussi bien sur le premier semestre que sur le second. Du reste, les importations allemandes de nitrate de soude a subi des fluctuations assez importantes au cours de ces dernières années.

En rapport avec le nombre des demandes, l'exportation chilienne de salpêtre présente, d'une façon générale, une tendance à s'accroître. Mais là les grandes variations sont, pour ainsi dire, de règle ; comme cas singuliers, on peut citer la faible exportation de 1891, année où la consommation fut élevée, tandis qu'en 1900 l'exportation continue à augmenter. Les réserves européennes étaient, au 31 décembre 1900, de 215 000 tonnes, contre 230 000 tonnes l'année précédente. Si l'on ajoute à ce total le salpêtre encore en mer, soit 575 000 tonnes, on arrive à une quantité disponible pour les premiers mois de 1901 de 790 000 tonnes environ, soit 52 000 tonnes de plus que pour la période correspondante de l'année précédente.

RAPPORTS CONSULAIRES AMÉRICAINS

Nouveaux gisements de soufre en Russie.

Des gisements de soufre d'une importance considérable viennent d'être découverts sur le Transcaspien, ils couvrent une étendue d'environ 6 000 hectares au Nord-Ouest de la vallée de Ungus à 160 kilomètres de Kwiva et 270 kilomètres de la station de Askhabad. L'extraction est des plus faciles, le tout est de construire un chemin de fer à voie étroite pour transporter le soufre à Askahabad.

Cette découverte est des plus importantes pour la Russie qui consomme annuellement 20 000 tonnes de soufre, et n'en produisait qu'environ 1 000 tonnes.



LA PALMINE OU BEURRE ARTIFICIEL
RETIRÉ DE L'HUILE DE COCO

On fabrique sous ce nom, à Mannheim, un corps gras, généralement blanc, sans odeur ni goût, ayant à peu près la consistance du suif de mouton et fusible vers 27° C.

Il renferme environ 90 % de graisse végétale retirée de la noix de coco et remplace avantageusement la graisse et le beurre. La Palmine se conserve très bien trois ou quatre mois sans rancir. Elle se vend danst oute l'Allemagne à raison de 1 fr. 40 le kilogramme.



LE SYNDICAT DU SOUFRE
EN SICILE

The Anglo Sicilian Sulphur C° a prévenu les producteurs de soufre avec qui elle a des contrats que ces derniers seraient, conformément aux conventions, prolongés de cinq ans.

Cette compagnie dispose de 80 % du soufre produit.

L'exportation du soufre, qui, en 1896, était de 384 000 tonnes s'est élevée en 1900 à 550 160.

L'INDUSTRIE DU SUCRE EN ESPAGNE

Pendant la campagne 1899-1900, il y a eu 41 sucreries de betteraves en opération. Elles ont produit 50 426 tonnes de sucre, qui se répartissent ainsi :

Grenade	21,590 tonnes	
Saragosse	9,000 »	
Madrid	3,000 »	
Santander	959 »	
Cordoue	29 »	environ
Oviedo	9,158 »	
Malaga	3,800 »	
Almeria	2,500 »	
Valladolid	390 »	

Pendant la même période, 23 moulins de cannes ont extrait 33 215 tonnes de sucre et traité 258 181 tonnes de cannes.

On compte 16 moulins à Alméria, 10 à Grenade et 16 à Malaga.

LA SOIE ARTIFICIELLE EN EUROPE

La fabrique de Wolston en Angleterre produit environ 3 000 kilogrammes de soie artificielle par semaine. Celle de Besançon en produit 900 kilogrammes par jour et celle de Spreitenbach, 275 kilogrammes par jour. On assure que de nouvelles fabriques sont en construction en Belgique et en Allemagne.

RAFFINAGE ÉLECTROLYTIQUE
DES MÉTAUX AUX ETATS-UNIS

La première raffinerie électrolytique du cuivre, fut installée aux Etats-Unis en 1879. Jusqu'à cette époque, presque tout le minerai de cuivre extrait était envoyé en Europe pour y être traité. Aujourd'hui, le raffinage coûtant moins qu'en Europe, les Etats-Unis importent des quantités considérables de minerai et de métal brut.

En 1889, les Etats-Unis ont produit 80 000 tonnes de cuivre dont 25 000 étaient obtenus électrolytiquement. En 1890, 57 000 tonnes, et l'année dernière plus de 200 000 tonnes furent livrées par les usines électrolytiques [1]. Le coût du raffinage est environ

(1) Ce chiffre est sans doute un peu trop élevé, il est plus probable que cette quantité correspond à ce qui a été produit par le monde entier. La part des Etats-Unis étant environ les 7/8, soit: 175 000 tonnes environ.

la moitié de ce qu'il était il y a cinq ans, et on assure qu'on le raffine aujourd'hui profitablement pour 40 francs la tonne. Du cuivre ainsi traité on a obtenu, en 1900, presque 19 500 000 onces d'argent, c'est-à-dire plus du tiers de la production totale des Etats-Unis et 174 000 onces d'or. Le procédé Mœbius pour le raffinage de l'argent fonctionne dans trois raffineries, aux Etats-Unis, qui produisent journellement 160 000 onces d'argent. Le procédé Wohlwill, pour la production d'or chimiquement pur, va être installé à la monnaie de Philadelphie.

Electrician 46-582.

PRODUCTION MINIERE DU CANADA EN 1900.

Métaux		Quantité	Valeur en dollars
Cuivre	livres	18 919 820	3 063 119
Or			27 916 752
Fonte	tonnes	35 387	583 158
Plomb	livres	63 169 821	2 760 521
Nickel	»	7 080 227	3 327 707
Argent	onces	4 446 505	2 730 598
Zinc	livres	212 800	2 342
Mica	tonnes		166 000
Baryte	»	1 331	7 575
Ocres	»	1 966	15 398
Apatite	»	1 415	7 105
Pyrites	»	40 031	155 164
Arsenic	livres	606 600	22 725
Amiante	tonnes	30 641	763 431
Min. de chrôme	»	2 335	27 000
Charbon	»	5 332 197	1 266 475
Coke (des fours)	»	157 134	649 140
Argile réfract.	»	1 245	4 130
Graphite	»	1 922	30 940
Gypse	»	25 200	259 000
Pierre à chaux	»	52 966	39 332
Eau minérale	»		75 000
Gaz naturel	»		417 094
Pétrole	barils	710 498	1 151 007
Sel	tonnes	62 055	279 458
Talc	»	1 000	5 000

Eng. and mining Journal, 6 avril 1901.

BIBLIOGRAPHIE

L'éducation physique en Suède, par Demeny (Georges), Professeur d'éducation physique de la Ville de Paris, chargé de mission par le Ministère de l'Instruction publique. — Société d'éditions scientifiques, 4, rue Antoine-Dubois, place de l'école de médecine, Paris, VIe. 1 vol. in-8 de 112 pages. — Prix : 2 fr. 50.

Les Œuvres de Jeunesse au Palais des Congrès : sous ce titre va paraître en un volume d'environ 400 pages in-octavo illustré de gravures, le compte-rendu in-extenso du Congrès officiel du Patronage de la Jeunesse ouvrière, de la visite des expositions de l'Economie sociale et du Concours international de gymnastique d'Issy.

On se souvient que cet important Congrès avait été présidé par M. Mézières, député, membre de l'Académie française.

On souscrit au volume actuellement sous presse à raison de 6 francs au lieu de 10 francs ; envoyer mandat et la souscription à M. le Secrétaire du « Congrès du Patronage et de la Jeunesse ouvrière ». 74, rue de Vaugirard, Paris.

Traité de chimie industrielle, par R. Wagner et F. Fischer, quatrième édition française entièrement refondue, rédigée d'après la quinzième édition allemande, par le Dr L. Gautier. Deux volumes grand in-8 avec très nombreuses figures dans le texte. En souscription : 30 francs. — Masson et Cie, éditeurs, libraires de l'Académie de médecine, 120, boulevard Saint-Germain, Paris.

Préface

Les nombreux perfectionnements, dont la chimie technologique a été l'objet depuis la publication de la troisième édition française de cet ouvrage, ont apporté dans certaines branches de l'industrie chimique de profondes modifications.

C'est ainsi, par exemple, que l'électrochimie, déjà mise à contribution par la métallurgie pour l'extraction et le raffinage des métaux, a étendu le cercle de ses applications jusque dans le domaine de l'industrie du chlore et des alcalis. De grandes quantités de chlorure de chaux, de liquides décolorants et d'alcalis caustiques et carbonatés, sont, en effet, actuellement fabriquées par électrolyse des chlorures de sodium et de potassium dans différentes usines, tant en France qu'à l'étranger ; les chlorates alcalins sont également préparés depuis plusieurs années par la voie électrochimique.

En outre, des industries, dont il n'avait pas encore été question, sont venues prendre place dans le champ déjà vaste de la technologie chimique. Parmi ces industries, il convient de citer tout particulièrement celle du carbure de calcium et de l'acétylène, qui constitue une des plus belles applications de l'électricité employée comme source de chaleur énergique. Le carbure de calcium, ainsi que le carbure de silicium (carborundum), et d'autres composés analogues ne sont pas d'ailleurs les seuls corps que le four électrique permette de préparer ; on peut aussi, à la faveur de la haute température qui y règne et en présence de carbone, réduire sans difficulté les oxydes des métaux les plus réfractaires et obtenir ces derniers à l'état pur et fondus ; toutefois, la préparation au four électrique de ces métaux, qui, comme le chrome et le manganèse, jouent un rôle important dans la sidérurgie, n'est point pratiquée industriellement et il est probable qu'elle ne le sera jamais, surtout maintenant que l'on possède, dans le procédé imaginé tout récemment par H. Goldschmidt, un moyen permettant d'obtenir rapidement et à peu de frais, par la combustion de l'aluminium, de grandes quantités à la fois des métaux en question.

Les progrès réalisés dans la chimie technologique pendant ces dernières années, à l'aurore du XXe siècle, n'ont pas seulement porté sur les industries qui ont été perfectionnées par l'électricité ou en sont nées ; on peut dire aussi que toutes les autres se sont éga-

lement ressenties à des degrés divers de l'heureuse influence du travail incessant des savants et des industriels. Citons, par exemple, dans la grande industrie chimique, la fabrication de l'acide sulfurique, qui est sur le point de subir une véritable révolution, par suite de la suppression des chambres de plomb et de leur remplacement par les procédés basés sur l'action catalytique du platine ou d'autres substances; en Allemagne, une importante fabrique de soude a même déjà supprimé ses chambres de plomb et prépare maintenant son acide sulfurique par la nouvelle méthode. Mentionnons aussi le tout récent procédé de saccharification et d'alcoolisation des matières amylacées au moyen des mucédinées, procédé qui permet de réaliser industriellement la fermentation à l'abri des germes étrangers et par suite d'obtenir des produits aussi riches que possible en alcool éthylique.

Dans cette quatrième édition française du *Traité de chimie industrielle*, rédigée d'après la quinzième édition allemande, ces différents perfectionnements et bien d'autres sont exposés avec tous les développements qu'ils comportent. Afin de rendre encore plus facile l'intelligence du texte, de nombreuses figures nouvelles y ont été introduites et, comme dans les éditions précédentes, nous avons intercalé, en les plaçant entre crochets, toutes les additions qui nous ont paru nécessaires. L'ouvrage a, en un mot, subi un remaniement si complet et si profond qu'on peut le considérer comme un livre nouveau, absolument au niveau des progrès de la science, et répondant de la manière la plus complète aux besoins de l'industrie chimique actuelle.

Nous espérons qu'à ce titre la nouvelle édition française du *Traité de chimie industrielle* recevra de la part du public un accueil non moins favorable que celui qui a été fait aux éditions précédentes.

D[r] L. GAUTIER.

CONDITIONS DE PUBLICATION

La quatrième édition française du *Traité de chimie industrielle*, de R. WAGNER et F. FISCHER, est publié en deux volumes gr. in-8°.

Le premier volume, comprenant 941 pages avec 604 figures dans le texte, est actuellement en vente au prix de l'ouvrage complet, soit 30 francs.

Le deuxième volume sera remis gratuitement aux souscripteurs, à partir du 1[er] février 1902; en échange d'un bon contenu dans le tome I.

Le prix de l'ouvrage sera probablement augmenté à l'apparition du tome II.

Les carbures d'hydrogène (1851-1901), par M. BERTHELOT, sénateur, secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences, professeur au Collège de France : *Recherches expérimentales*. Trois volumes grand in-8 ; 1901, se vendant ensemble 45 francs. — Tome I : *L'acétylène : synthèse totale des carbures d'hydrogène*. Volume de x-414 pages. Tome II : *Les carbures pyrogénés*. Séries diverses. Volume de IV-558 pages. Tome III : *Combinaison des carbures d'hydrogène avec l'hydrogène, l'oxygène, les éléments de l'eau*. Volume de IV-459 pages. — Librairie Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55, à Paris (6e).

EXTRAIT DE LA PRÉFACE

L'ouvrage que je présente aujourd'hui au public contient la réunion des expériences et des recherches que j'ai exécutées sur les carbures d'hydrogène, et principalement sur leur synthèse depuis les éléments, synthèse qui est le pivot de toutes les autres synthèses en chimie organique. La formation de l'acétylène, de l'éthylène, du formène et de la benzine, les quatre carbures fondamentaux, celles des carbures pyrogénés, les méthodes générales propres à hydro-

géner les carbures et autres composés organiques, etc., n'ont cessé de me préoccuper pendant un demi-siècle : mes premiers travaux à cet égard datent de l'année 1851, et les derniers de 1901.

Ils ont tous été exécutés dans les laboratoires du Collège de France, où j'ai débuté comme préparateur pendant dix années (1851-1859), et où je professe depuis l'année 1864. Ces travaux sont dispersés dans plusieurs centaines de mémoires, notes et notices, de diverses forme et étendue, consignés dans des recueils multiples, tels que les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, le *Bulletin de la Société philomathique* et surtout les *Annales de physique et de chimie ;* variété de publications où il est à peu près impossible de retrouver l'ensemble de mes recherches, ou d'en apercevoir l'enchaînement méthodique et les idées directrices. C'est ce qui m'a engagé à les reproduire en un tout coordonné.

Voici quelle est la division de l'ouvrage. Il est partagé en trois volumes ; le premier volume a pour titre : *L'acétylène ; synthèse totale des carbures d'hydrogène.* Ce volume comprend deux livres, constitués uniquement par mes expériences, personnelles, savoir :

Dans le livre I, j'expose la synthèse de l'acétylène, du formène, de l'éthylène, de la benzine et des carbures polymères de l'acétylène. J'y joins mes études sur les propriétés explosives de l'acétylène et la première série de mes expériences synthétiques, exécutées en 1858, à partir de l'oxyde de carbone et du sulfure de carbone.

Le livre II est consacré aux dérivés de l'acétylène, c'est-à-dire aux composés résultant de son union avec les éléments, tels que l'azote, l'hydrogène, l'oxygène, les corps halogènes et les métaux : de là résultent de nouvelles synthèses totales, notamment celle de l'acide cyanhydrique par l'azote libre.

Le second volume décrit mes expériences sur les carbures pyrogénés et sur quelques autres, appartenant aux séries propylique et camphénique. Il est aussi partagé en deux livres, savoir :

Le livre III consacré aux carbures pyrogénés, en tant que dérivés de l'acétylène et des carbures les plus simples : formène, éthylène, benzine et leurs homologues, soumis à l'action des hautes températures. J'y étudie aussi l'action de la chaleur sur les carbures mélangés : ce qui constitue toute une statique du plus haut intérêt, en connexion directe avec les relations thermochimiques qui existent entre ces divers carbures.

La découverte de l'acénaphtène et celle de divers autres carbures contenus dans le goudron de houille se rattachent à ces recherches, ainsi que l'étude de la série styrolénique, et des recherches nouvelles sur les composants du gaz d'éclairage et sur l'origine minérale des carbures d'hydrogène naturels.

Je termine par des expériences relatives à l'action de la chaleur et de l'effluve électrique sur l'oxyde de carbone et sur les carbures d'hydrogène.

Le livre IV contient mes Mémoires sur le propylène, sur son isomère, le triméthylène, et sur la série allylique ; ainsi que sur les carbures térébenthiniques, camphéniques et terpiléniques, répondant à la formule $C^{10}H^{16}$, leur classification, leur synthèse, la synthèse du camphre ordinaire. J'y résume les relations thermochimiques, caractéristiques de ces divers groupes de carbures, lesquelles conduisent à la notion nouvelle de l'isomérie dynamique.

Le livre III renferme mes expériences sur la formation générale des dérivés des carbures d'hydrogène exposée dans trois livres distincts, savoir :

Le livre V, consacré à l'hydrogénation des carbures et plus généralement des composés organiques ; cette hydrogénation étant opérée par une méthode universelle, fondée sur l'emploi de l'acide iodhydrique, méthode que j'ai découverte et développée depuis l'année 1857 et spécialement en 1868 ;

Le livre VI traite de l'oxydation des carbures d'hydrogène et de leur transformation en aldéhydes

et acides, par diverses méthodes de réactions ménagées ;

Enfin le livre VII rapporte la synthèse des alcools au moyen des carbures d'hydrogène, soit par hydratation, soit par oxydation. On y décrit une méthode générale et directe, destinée à établir la fonction alcoolique de divers principes immédiats, qui n'avaient pas été envisagés jusque-là comme des alcools, tels que le camphre de Bornéo et la cholestérine.

J'espère que cet ensemble, qui résume toute une vie scientifique, présentera quelque intérêt, à la fois

pour les spécialistes d'aujourd'hui et pour les personnes qui ont la curiosité de connaître la marche générale de l'esprit humain dans la découverte de la vérité.

M. Berthelot.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO D'AOUT 1901

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

Contribution à la péritonite diffuse dans l'appendicite ; par le Prof. E. Sonnenrurg.

Pathologie interne :

Lésions rhumastimales des voies respiratoires supérieures ; par E. Blumenau.

Pathologie nerveuse :

Quelques considérations sur la chorée ; par le Prof. Laache. — Diabète sucré chez un nourrisson ; par A. Orlov. — Prof. Bechterev : Rire forcé dans les lésions organiques du cerveau sans paralysie du nerf facial.— V. P. Ossipow : Traitement des aliénés par le repos au lit, son application, sa valeur thérapeutique.

Thérapeutique :

Théories récentes sur l'indication et l'administration de la digitale, revue générale ; par Rosenfelds.

Sociétés savantes :

Sociétés de chirurgie, par le D[r] M. Péraire.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE SEPTEMBRE 1901

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

Avis divers	130
Découvertes de gisements de phosphate en Egypte ; leur importance pour l'agriculture égyptienne	131
Production du bitume en Turquie	131
Le commerce de la France en 1901	132
Importation des produits chimiques en France	132
Exportation des produits chimiques français	132
Importation des teintures préparées et des couleurs en France	133
Exportation des teintures préparées et des couleurs françaises	133
Importation des teintures et tannins en France	134
Exportation française des teintures et tannins	134
Importation des huiles, gommes, résines et espèces médicinales en France	135
Exportation française des huiles, gommes résines, espèces médicinales	135
Importation des minerais, métaux rares, houilles, bitumes, pétroles, etc., en France	136
Exportation française des minerais, métaux rares, houilles, bitumes, pétroles, etc.	136
Importation des sucres bruts raffinés et des mélasses en France	137
Exportation française des sucres bruts et raffinés	137
Importation des engrais, des os calcinés à blanc et du noir animal en France	137
Exportation française des engrais, des tourteaux, des os calcinés à blanc et du noir animal	137
Importation des substances propres à la médecine et à la parfumerie en France	138
Exportation française des substances propres à la médecine et à la parfumerie	138
Le commerce de guano du Pérou en Europe pendant l'année 1900	138
Industrie de la parfumerie allemande	139
Les succédanés du beurre aux Etats-Unis	139
Annonces	138–144


MANUFACTURE DE CAOUTCHOUC
Michelin et Cie
Barbier & Daubrée 1832 - J. G. Bideau & Cie 1867
Caoutchouc durci
CLERMONT-FERRAND
Courroies de Transmission
NOTRE MAISON FABRIQUE SPÉCIALEMENT DEPUIS 1832
des Caoutchoucs de Première Qualité pour l'Industrie

DÉCOUVERTE DE GISEMENTS
DE PHOSPHATE EN EGYPTE
LEUR IMPORTANCE POUR L'AGRICULTURE ÉGYPTIENNE

(*Chemische Industrie*).

Les seuls engrais employés dans l'agriculture égyptienne sont le limon déposé par les inondations du Nil et le Sebbach Beledi, une terre qui se trouve en grandes quantités dans le pays et qui provient de la décomposition des dépôts du Nil. Il est indubitable que, bien que cette terre et le limon du fleuve renferment des phosphates, on ne restitue pas ainsi au sol les éléments nutritifs dans la mesure où les végétaux les lui enlèvent. C'est en partant de ce point de vue qu'on a autorisé, il y a une année, pour un délai de cinq ans, l'entrée franche des douanes, des engrais artificiels. On ne peut encore savoir si ces facilités ont déjà augmenté l'emploi de ces substances. Il est à craindre que, même si la population se départait de ses préjugés contre toute nouveauté, elle soit trop pauvre, en général, pour acquérir des engrais chimiques. Les agriculteurs conserveront donc l'emploi du Sebbach Beledi qu'ils se procurent facilement, quand ils ne se contentent pas de laisser au Nil seul le soin de fertiliser leurs champs, et cela tant qu'on ne trouvera pas, dans le pays même et à bon marché, un bon engrais.

C'est ce qui semble aujourd'hui bien près d'être trouvé et ce serait d'une importance énorme pour un pays peuplé presque exclusivement d'agriculteurs. Le commerce de ce pays doit s'accroître en même temps que s'élèvera le rendement de sa principale industrie.

Les espérances se fondent sur des gisements de phosphates, découverts sur le territoire égyptien ; le gouvernement a envoyé une expédition géologique à la suite de la découverte de terres phosphatées.

D'après un rapport du consul allemand au Caire, il se trouve des gisements qui n'ont pas grand avenir soit à cause de la nature du roc, soit à cause de la faible teneur en phosphate ou encore de la difficulté des moyens de communication. Mais en d'autres points on peut espérer mieux : dans le désert situé à l'est de Kenah, au bord de la route que suivent les caravanes pour atteindre Kosseir sur la mer Rouge et dans l'oasis Dakleh du désert lybien, on trouve des gisements importants, de grande surface et de forte profondeur, les uns à ciel ouvert, les autres qui pourront être exploités sans grands travaux.

Il faudra, pour faciliter le transport jusqu'à la vallée du Nil, construire des chemins de fer ; de Dakleh au Nil, les caravanes de chameaux mettent sept à huit jours de marche pour amener, jusqu'au Nil, les récoltes de dattes.

Les chimistes compétents assurent que ces phosphates sont de bonne qualité. Les échantillons analysés jusqu'ici indiquent une teneur en phosphate de chaux de 40 à 60 %. Il s'agit donc d'une substance analogue aux phosphates belges ordinaires. On ne peut donc guère penser à exporter ces phosphates, encore moins à les traiter pour superphosphates si les analyses ne donnent pas de meilleurs résultats. Néanmoins, cette matière, à l'état brut, constitue un engrais peu coûteux et suffisamment efficace qu'on trouvera en quantités considérables. C'est donc un produit important pour l'Egypte où l'on rejette les engrais chimiques à cause de leur prix.



PRODUCTION DU BITUME EN TURQUIE

(*Apoth. Zeit.* 1900, 15, 859, avril 1901)

Nous recevons, du Vice-Consulat de Janina, des informations au sujet de la production du bitume dans les environs de Janina. Il existe des carrières de bitume à Selenitza, village situé dans le district de Janina, à deux heures de Volona. La qualité du bitume varie en raison de sa pureté et la première qualité est désignée sous le terme de « brillant ». Celui-ci est un bitume solide, d'un noir foncé et très friable. Il est supérieur au bitume de Judée, et on l'emploie pour fabriquer du vernis. On ne le trouve qu'en petites quantités. La seconde qualité, très abondante, est connue sous le nom de bitume naturel, et contient de 10 à 20 % de matière terreuse. Il est solide, noir, d'un luisant rougeâtre, et sa cassure est concoïdale. La troisième qualité de bitume est appelée « fondue », et consiste en fragments de bitume de rebut, fondus ensemble dans des moules cylindriques. Il n'y a pas longtemps, on obtenait aussi le bitume liquide, qui jouissait d'une grande renommée, mais la rivière Vojussa ayant envahi les puits, le travail d'extraction dut être abandonné.

La quantité de bitume extraite annuellement des carrières de Selenitza, atteint en moyenne de 3 000 à 4 000 tonnes. En 1898, on a exporté 2 886 tonnes ; en 1899, 4 988 tonnes ; et en 1900, 6 540 tonnes. L'exportation en 1900, a été plus considérable que pendant les années précédentes, parce qu'on avait à écouler un stock important, qui s'était accumulé depuis plusieurs années. A Volona, on charge habituellement le bitume en masse ; les quantités plus faibles sont expédiées en tonneaux et très rarement en blocs. De Volona, le bitume est exporté à Marseille, Rouen, Hambourg, Trieste et Ortona (Italie). On en expédie aussi en petites quantités à Constantinople et en Grèce. Le bitume qui va à Marseille et à Ortona est transporté par des navires à voiles ; à Hambourg, par des vapeur, et à Trieste par des vaisseaux du Lloyd autrichien.

Le bitume expédié à Ortona est dirigé sur Lo Homanoppello, où il existe des carrières de pierres bitumineuses, dont on extrait un bitume liquide très noir. Ce bitume, qui est d'une meilleure qualité, est mélangé à celui de Selenitza, pour faire des blocs d'asphalte, qui atteignent un prix assez élevé.



Le Commerce de la France pendant le 1er semestre de 1901

IMPORTATION DES PRODUITS CHIMIQUES EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances. —	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. Francs.
Brome	24.000	20.700	129.000
Bromures	900	500	6.000
Iode brut ou raffiné	15.400	12.500	44.000
Iodures et iodoforme	—	400	—
Phosphore blanc	1.200	6.200	5.000
Acides acétique	348 400	271.200	32.000
Acides arsénieux	265.400	276 800	125.000
Acides borique	261.000	242 400	122.000
Acides chlorhydrique	982.200	978.300	39.000
Acides citrique liquide (jus de citron naturel ou concentré)	1.797.200	1.614.700	916.000
Acides citrique cristallisé	300	500	1.000
Acides gallique cristallisé	2.400	1.500	12.000
Acides nitrique	382 900	689.900	72.000
Acides oléique	1.934 300	1.519.600	735.000
Acides oxalique	377.800	380 400	301.000
Acides stéarique	1.185 200	620.600	944 000
Acides sulfurique	2.867.300	2.010.900	113 000
Acides tannique . . . Fr.	297.100	178.900	253 000
Acides tartrique	45.000	72 600	68 000
Extrait de châtaignier, etc.	1.311.700	1.318.700	183.000
Oxydes de cobalt safre, smalt et azur	35 400	37.400	96.000
Oxydes de cobalt pur	3 600	4 300	90.000
Oxydes de cuivre	71.200	15 200	115.000
Oxydes d'étain	16.900	31.400	53.000
Oxydes de fer	468.300	531.300	67.000
Oxydes de plomb	747.900	664.600	331.000
Oxydes d'urane	11.400	29.600	174.000
Oxydes de zinc	703.300	1.181.600	339 000
Bioxyde de baryum . . . Fr.	218.000	235.000	218 000
Ammoniaque (alcali volatil)	84.400	101 600	15.000
Potasse et **Carbonate** de potasse	1.481.700	1.393.600	654 000
Cendres végétales vives ou lessivées	10.300	51.800	—
Salin de betteraves	773.400	804.000	116.000
Soude caustique	405.800	557.600	94.000
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) brute	17.800	5.600	—
Soude raffinée, Sel de soude	2.466.400	1.920.500	9.000
Soude raffinée, Cristaux de soude	34.700	170.300	1 000
Natron	8.900	20 600	1.000
Bicarbonate de soude	229.700	296 300	42.000
Sels de soude non dénommés	191.000	359.600	16.000
Sel marin, sel de saline et sel gemme bruts ou raffinés autres que blancs	15.818.400	25.960.000	195.000
Sel marin, sel de saline et sel gemme raffinés blancs	130.800	280.000	30 000
Sels ammoniacaux bruts	3.835.400	5.717 700	1.045.000
Sels ammoniacaux raffinés	137.900	156.400	135.000
Sels d'étain	8.200	3 900	14.000
Sels de plomb, produits chimiques et couleurs à base de plomb non dénommés . . Fr.	27.000	75.000	27.000
Acétate de plomb	15.300	22.400	8.000
Alcool méthylique	20.300	29.500	15.000
Alumine anhydre	—	—	—
Alun d'ammoniaque ou de potasse	42.200	33.600	2.000
Alunite calcinée ou moulue	500	—	—
Hydrate d'alumine	9.900	22.500	3.000
Borax mi-raffiné ou raffiné	60.900	62.900	24 000
Borate de chaux	2.015 000	2 903.400	302.000
Carbonates de magnésie	111 400	73.900	45.000
Carbonates de plomb	849 700	994.100	362 000
Permanganate de potasse	54.700	6.700	7 000
Chlorures de chaux	1.114 400	1 000.400	131.000
Chlorures de potassium	7.724.200	8.059.800	1.253 000
Chromates de plomb	24.900	20.100	14.000
Chromates de potasse et de soude	1.346 400	1.855.100	895 000
Éther acétique et sulfurique	600	1.200	1.000
Chloroforme	200	400	—
Collodion	1.000	1.100	1.000

EXPORTATION DES PRODUITS CHIMIQUES FRANÇAIS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations. —	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. Francs.
Brome	100	—	—
Bromures	7.800	6.200	15.000
Iode brut ou raffiné	5 100	3.700	2.000
Iodures et iodoforme	28.600	32.000	403.000
Phosphore blanc	86 500	145.400	272 000
Phosphore rouge	35 900	21.100	229.000
Acides acétique	74 300	286.300	32 000
Acides arsénieux	2.200	3 900	1.000
Acides borique	184.700	166 400	84.000
Acides chlorhydrique	828.300	595.700	41.000
Acides citrique liquide (jus de citron naturel ou concentré)	79.800	35.700	41.000
Acides citrique cristallisé	59.900	64.700	162.000
Acides gallique cristallisé	100	6.600	—
Acides nitrique	4317.00	480 000	81.000
Acides oléique	2.424.500	2.595 100	496.000
Acides oxalique	1.800	3.700	1 000
Acides stéarique	1.193 300	1.152.800	564.000
Acides sulfurique	1.666.400	2.140.400	82.000
Acides tannique ou tanin	30.700	22.000	48.000
Acides tartrique	204.300	303.400	487.000
Extraits de châtaignier ou autres sucs tanins extraits des végétaux	16 688.900	17.851 100	2.797.000
Oxydes de cobalt safre, smalt et azur	5.500	6 000	15.000
Oxydes de cobalt pur	800	1.000	18.000
Oxydes de cuivre	21 900	59.000	36.000
Oxydes de fer	67.300	59.300	9.000
Oxydes de plomb	757.900	447.600	114.000
Oxydes de zinc	952.400	1.332.900	485.000
Bioxyde de baryum	2.100	26.400	2.000
Ammoniaque (alcali volatil)	71.200	79 700	12.000
Magnésie calcinée	28.200	23.200	37.000
Potasse et **Carbonate** de potasse, Angleterre	1.366.800	1.622.600	
Potasse et **Carbonate** de potasse, Belgique	2.975.300	2.888.800	
Potasse et **Carbonate** de potasse, Autres pays	259.100	265 006	
Totaux	4.601.200	4.776.000	1.639.000
Cendres végétales vives ou lessivées	2.800	20.900	—
Salin de betterave	147.200	134.700	18 000
Soude caustique	4.674.100	8.185.200	1.105.000
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) brute	731.000	827,500	43.000
Soude raffinée, Sel de soude	23.043.600	22.211.800	1.861.000
Soude raffinée, Cristaux de soude	1.862.500	1.498.200	111.000
Natron	21.400	14.900	—
Bicarbonate de soude	221 600	95.900	40.000
Sels de soude non dénommés	485.400	382.100	42.000
Sel marin, sel de saline et sel gemme bruts ou raffinés autres que blancs	83.180.000	67.291.300	1.124 000
Sel marin, sel de saline et sel gemme raffinés blancs	18.330.000	22.696 700	459.000
Sels ammoniacaux bruts	2.736.400	1.831.009	764.000
Sels ammoniacaux raffinés	314 800	47.500	281 000
Sels de cobalt	7.700	—	132.000
Sels d'argent	1.800	700	84.000
Sels d'étain	12.300	27.000	21.000
Sels de plomb, pr. chim. et coul. à base de plomb non dénom.	97.400	157.000	23.000
Acétates de cuivre brut	51.200	112.600	52 000
Acétates de cuivre raffiné, en poudre	35 400	169.500	46.000
Acétates de cuivre cristallisé	147.800	148.300	447.840
Acétates de fer (Voir Pyrolignites.)			
Acétates de plomb	49.200	19.500	1.000
Acétates de soude	77.800	355.100	57.000
Alcool méthylique	77.500	674.281	319.480
Alumine anhydre	—	—	—
Alun d'ammon. ou de potasse	116.100	112 900	12.000

Importation (Suite).

Marchandises et provenances. —	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Glycérine	295.600	612.900	140.000
Nitrates de potasse	433.300	1 394.200	159.000
Nitrates de soude Chili	158.314 500	180.535 100	
Nitrates de soude Autres pays	34.500	259.600	
Totaux	158 349.000	180.794.700	33.227.000
Oxalate de potasse	68.500	35 800	62.000
Silicate de soude ou de potasse	40 600	47.400	4.000
Sulfates d'alumine	794.100	1.034.500	78.000
Sulfates de cuivre	14.102.300	21.122.600	7 228.000
Sulfates de fer	27.400	137.000	1.000
Sulfates de magnésie calciné	755.000	800 000	52.000
Sulfates de potasse	2.330 000	3 070 300	443 000
Sulfates de soude	891.500	1.005.100	2.000
Sulfate et autres sels de quinine	—	400	—
Sulfite et bisulfite de soude	63.000	40.600	8.000
Hyposulfite de soude	20.800	6.400	4 000
Sulfure de mercure en pierres	200	—	1.000
Sulfure de mercure pulvérisé	11.100	11.900	71 000
Tartrates de potasse Lie de vin	3.565 800	3.878 700	776.000
Tartrates de potasse Tartre brut	1.617.800	1.836.500	2.300 000
Tartrates de potasse Cristaux de tartre	47 200	47.400	70 000
Tartrates de potasse Crème de tartre	41.500	75 000	13.000
Prussiate de potasse	77 600	37.300	104.000
Superphosphates de chaux	39.741.800	31.869 600	1.795.000
Engrais chimiques	36.656.200	41.438.000	2.927.000
Produits dérivés du goudron de houille. Produits obtenus directement par la distillation du goudron de houille	16.479.900	17.969.900	2.136.000
Produits dérivés du goudron de houille. Produits dérivés des produits de la distillation de la houille	1.039.000	1.049.400	2.901.000
Celluloïd brut en masse, en plaques ou en feuilles	77 900	85.000	411.000
Produits chimiques non dénommés à base d'alcool Kil.	32 900	29.900	674 000
Produits chimiques non dénommés à base d'alcool Fr.	119 300	170.000	116.000
Produits chimiques non dénommés autres Kil.	4.400	5.500	146.000
Produits chimiques non dénommés autres Fr.	3.355.000	3.357.000	2.896.000

IMPORTATION DES TEINTURES PRÉPARÉES
ET DES COULEURS EN FRANCE
(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances —	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Cochenille	182.600	165.700	403.000
Kermès animal	800	—	1.000
Indigo Indes anglaises	375.800	660 300	
Indigo Autres pays	245 400	303.300	
Totaux	621 200	963 600	5.493.000
Indigo-Pastel, indigue, inde-plate et boules de bleu	—	200	—
Cachou en masse	2.870.800	3.354.500	1.456.000
Rocou préparé	131.500	76.300	89.000
Orseille préparée humide en pâte	300	7.300	—
Orseille préparée sèche (Cudbéard ou extraits)	5.700		9.000
Extraits de bois de teintures et d'autres espèces tinctoriales Garancine	100	600	—
Extraits de bois de teintures et d'autres espèces tinctoriales Autres	134.700	153.900	78 000
Teintures dérivées du goudron de houille Acide picrique	—	—	—
Teintures dérivées du goudron de houille Alizarine artificielle	103.100	170.000	299 000
Teintures dérivées du goudron de houille Autres	630.700	643.300	1.994.000
Outremer	102.800	82.600	110.000
Bleu de Prusse	36.500	36.400	78.000

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations —	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Alunite calcinée ou moulue	—	—	—
Borax. brut	102.200	129.900	36.000
Borax. mi-raffiné ou raffiné	315.200	94.100	126.000
Borate de chaux	6.300	2 100	1.000
Carbonates de magnésie	27.400	4.400	1.000
Carbonates de plomb	1.286.300	1 354.200	57.000
Chlorates de potasse	1 324.400	1.733.500	196.000
Chlorates de soude, de baryte et autres	469.100	269.500	482.000
Permanganate de potasse	3.500	1.900	3 000
Chlorures de chaux	7.095 100	9.047.800	1 342 000
Chlorures de magnésium	13.200	39 000	—
Chlorures de potassium	428 600	309.500	20.000
Chromates de plomb	14.700	600	4.000
Chromates de potasse et de soude	5.000	26.100	3 000
Éther acétique et sulfurique	29.800	16.700	44.000
Chloroforme	2.000	2.600	5.000
Collodion	2.000	1 200	3.000
Glycérine	3.681.000	4.677.100	4.120.000
Kermès minéral	128.000	175.202	217.000
Nitrates de potasse	765 300	615.100	325 000
Nitrates de soude	4.646.700	2.803 700	950.000
Oxalate de potasse	1.800	1 500	2.000
Pyrolignite de fer	170 000	82.600	9.000
Pyrolignite de plomb	123.300	152.900	—
Pyrolignite de chaux	10.300	13.900	2.000
Silicates de soude ou de potasse	245.600	311.400	24.000
Sulfates d'alumine	13 300	30.500	—
Sulfates de cuivre	2.533 500	2.703 100	1.188 000
Sulfates de fer	647.400	584.800	18 000
Sulfates de magnésie calcinée	273.900	238.300	36 768
Sulfates de potasse	509.400	118.800	42.000
Sulfates de soude	7.691 800	10.540.400	342 000
Sulfates de zinc	3.000	7.400	—
Sulfate et autres sels de quinine	28.100	22.300	1.502.000
Hyposulfite de soude	64.700	20.400	12.000
Sulfure de mercure pulvérisé	5.400	800	26 000
Tartrates de soude Lie de vin	898.900	432.800	192.000
Tartrates de soude Tartre brut	3.258.200	3.615.000	4.299.000
Tartrates de soude Cristaux de tartre	54.700	5.300	8.400
Tartrates de soude Crème de tartre Angleterre	1.203 700	1.108 900	
Tartrates de soude Crème de tartre Autres pays	834.800	607.300	
Totaux	2.038.500	2.094.800	3.428 000
Tartrates de soude Autres	7.500	500	17.000
Prussiate de potasse et de soude	401.300	374 700	601.000
Superphosphate de chaux	37.831.400	35.732 300	2.111 000
Engrais chimiques	48.640.700	66.641.700	3.886.000
Produits chimiques dérivés du goudron de houille. Produits obtenus directement par la distillation du goudron de houille	2.443 700	866.600	482.000
Produits chimiques dérivés du goudron de houille. Produits dérivés des produits de la distillation de la houille	239 000	124.400	360.000
Celluloïd brut	58.100	107.600	395 000
Produits chimiques non dénommés à base d'alcool	19.800	20.100	86.000
Produits chimiques non dénommés autres	5.932.400	3.969.200	3.604.000

EXPORTATION DES TEINTURES PRÉPARÉES
ET DES COULEURS FRANÇAISES
(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations —	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Cochenille	127 300	132.000	279.000
Kermès animal	1.000	—	1.000
Indigo	208.100	241.300	1 298.000

Importation (Suite).

Marchandises et provenances	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Carmins communs	1.200	1.800	6 000
Carmins fins	—	—	—
Vernis à l'alcool	10.100	9.500	18.000
Vernis à l'essence, à l'huile ou à l'essence et à l'huile mélangées	605.100	717.100	718.000
Encre à dessiner en tablettes	900	5.000	9.000
Encre à écrire ou à imprimer	57.700	57.700	61.000
Noir d'imprimeur en taille-douce	3 400	3.100	5.000
Noir d'Espagne et de fumée	728.300	625 000	340 000
Noir minéral naturel	124.900	88.100	16.000
Crayons simples en pierres	50.200	27.500	44.000
Crayons composés à gaine de bois	62.000	70 300	162.000
Mines pour crayons (noires et de couleur)	400	600	—
Charbons préparés pour éclairage électrique	43 500	61.800	64.000
Ocres broyées ou autrement préparées	289.500	369.100	17.000
Terres de Cologne, de Cassel, d'Italie, de Sienne et d'Ombre	166.100	128.400	30.000
Verts de Schweinfurt et verts métis, cendres bleues ou vertes	8.700	7.500	6.000
Verts de montagne, de Brunswick, et autres verts résultant du mélange du chromate de plomb et du bleu de Prusse	33 400	67.400	11.000
Talc pulvérisé	1.983.100	1.902 600	98.000
Couleurs broyées à l'huile	135.100	64.300	23.000
Couleurs en pâte, préparées à l'eau pour papiers peints	45.400	65.900	19 000
Bronze en poudre ou en paillettes, bro art et produits assimilés au brocart	40 500	33.800	166 000
Couleurs non dénommées. Fr.	408.400	293.200	390.000

IMPORTATION DES TEINTURES
ET TANNINS
EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Garance en racine, moulue ou en paille	165.800	133.000	74.000
Curcuma en racine	143 300	28 300	—
Curcuma en poudre	400	2.500	2.646
Quercitron	498.600	382.600	64.000
Lichens tinctoriaux	174.000	45.200	61.000
Écorces à tan, moulues ou non — Belgique	428 000	375 800	
Algérie	1.570 900	2.005.700	
Autres pays	459.900	529.400	
Totaux	2.458.800	2.906.400	255 000
Sumac, Fustet et épine-vinette — Écorces, feuilles et brindilles — Italie	2.568.100	1.880.200	
Autres pays	82.200	218.000	
Totaux	2.650 300	2.098 200	582.000
moulus — Italie	1.955.700	1.699.500	
Autres pays	35.600	181.300	
Totaux	1.991.300	1.880.800	478,000
Noix de galle et avelanèdes entières concassées ou moulues — Turquie	1.408 000	1.340 100	
Autres pays	1.715.000	1.791.000	
Totaux	3.123 000	3.131.100	4.820.000

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations	1900. kilog.	1899. kilog.	1900. francs.
Indigo-Pastel, indigue, inde plate et boules de bleu	54 000	43 100	64 000
Cachou en masse	296 800	153 800	15 000
Rocou préparé	35.800	81.200	24 000
Orseille préparée — humide en pâte	18.100	20.300	9.000
Orseille préparée — sèche (cudbeard ou extrait)	7.500	10 600	11 000
Extraits de bois de teinture et d'autres espèces tinctoriales — Garancine	26.600	30 700	26.000
Autres — Allemagne	2.787 500	3.396.300	
Autres — Belgique	1.273.200	1.337.900	
Autres — Angleterre	525.700	765 000	
Autres — États-Unis	185 900	425.600	
Autres — Autres pays	2.636.700	2.193 400	
Totaux	7.409.000	8.118 200	5.594.000
Teintures dérivées du goudron de houille — Alizarine artificielle	4 900	4 500	3.000
Acide picrique	600	600	1.000
Autres	433.300	444.000	685 000
Outremer	584.400	610.600	625.000
Bleu de Prusse	34.000	32 900	61.000
Carmins communs	3.[illegible]00	4.100	14 000
Carmins fins	3 100	2 200	99.000
Vernis à l'alcool	61.100	66.900	140.000
Vernis à l'essence, à l'huile ou à l'essence et à l'huile mélangées	694 400	610 800	560.000
Encre à écrire ou à imprimer	912.100	832 600	1.281.000
Noir d'ivoire	200	3.600	—
Noir d'imprimeur en taille-douce	—	200	—
Noir de fumée	184.500	259.100	85.000
Noir minéral	35 200	23.300	4.000
Crayons composés à gaine de bois	20.500	156.500	34.000
Charbons préparés pour l'éclairage électrique	334.100	291.900	581.000
Ocres broyés ou autrement préparés	11.417.600	13.869.100	600.000
Verts de Schweinfurt et vert métis, cendres bleues ou vertes	13.100	26.200	1 200
Verts de montagne, de Brunswick et similaires	12.500	8.200	4.000
Talc pulvérisé	2.248.000	3.687.300	132.000
Couleurs fines pour tableaux	4.100	2.400	31.000
Couleurs broyées à l'huile	1.410.800	1.275.900	703.000
Couleurs en pâtes, préparées à l'eau, pour papiers peints	120.100	134.400	69 000
Couleurs bronze en poudre ou en paillettes, brocart ou produits assimilés au brocart	11.600	32.200	69 000
Couleurs non dénommées	139.500	180 500	110.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES TEINTURES
ET TANNINS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Garance en racine moulues ou en paille	11.800	14.900	5 000
Curcuma en racine	51.100	16 700	27.000
Curcuma en poudre	700	3.500	—
Quercitron	17.200	14.200	2.000
Lichens tinctoriaux	5 200	39.700	2.000
Écorces à tan, moulues ou non — Belgique	5.286 800	5.938.800	
Allemagne	10.632 100	12.968.700	
Suisse	2.839 000	3 267.800	
Autres pays	1.811 800	1.724.600	
Totaux	20 569.700	23.899.900	2.157.000

Importation (Suite).

Marchandises et provenances	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs
Libidibi et autres gousses tinctoriales	543.400	78.500	89.000
Safran. Espagne	37 900	34.700	
Safran. Autres pays	1.100	600	
Totaux	39.000	35.300	1.469.000
Autres teintures et tanins	486.200	512.100	37.000

IMPORTATION DES HUILES, GOMMES
RÉSINES ET ESPÈCES MÉDICINALES EN FRANCE
(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Huiles fixes pures — d'olive. Espagne	4 865.100	8.026.900	
Italie	3 742.100	2.935.600	
Algérie	2.609 200	5.483 800	
Tunisie	8 031.800	3.177.700	
Autres pays	2.238 500	855.400	
Totaux	21.576 700	20.479.400	6.547.000
de palme. Côte oc. d'Af	900.900	575.500	
Poss. angl. d'Af. (Partie occid.)	4.420.500	4.771.100	
Autres pays	5.516.400	5.118 400	
Totaux	10.837.800	10.465.000	2.868.000
de coco, de touloucouna, d'illipé et de palmiste	579 400	424.800	274.600
de ricin et de pulghère	2.900	9.600	1 000
de lin	979.700	612 100	55.000
de ravison	1.600	1 700	3.596
de coton	33.541.900	42.446 200	10.839.000
de sésame	3.900	21 500	2.000
d'arachides	61.200	2.300	6 000
de colza	94.500	300.800	3 000
de moutarde	—	—	—
d'œillette	500	200	—
de pavot	—	—	—
de navette	12 100	16 500	8.000
autres	321 400	146.700	4.000
Huiles fixes aromatisées	1 000	600	8.000
Huiles volatiles et essences — de rose	1.155	1.586	1.043.000
de géranium rosat	6 600	2.800	88.000
toutes autres	176.900	204.000	4.701.000
Cire végétale de carnauba, de myrica et autres	218.000	302 800	183.000
Gommes pures — d'Europe	16 200	8.900	10 000
exotiques	2.634.100	2.765.700	4.788.000
Gemmes et résines brutes, colophanes, brais, poix, pains de résine et autres produits résineux indigènes	381.400	252.600	1.300
Goudron végétal	867.000	524.200	134.000
Huile de résine	14.100	20.900	2.000
Résines et autres produits résineux exotiques autres que de pin et de sapin — Scammonée	1.000	900	37.000
Autres	1.532.300	1.366.100	3.335.000
Essences de térébenthine	200.800	235.800	3.200
Baumes. Benjoin	47.300	86.900	52 000
de copahu	4.500	9 000	16.000
autres	61 300	43 900	234.000
Sucs d'espèces particulières. Camphre brut	178 800	590.800	40 100
Camphre raffiné	69.900	34.600	248.000
Caoutchouc et gutta-percha bruts, ou refondus en masse	4.116.400	4.596.600	26.717.000

Exportation (Suite).

Marchandises et provenances	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Sumac, fustet et épine vinette — Écorces, feuilles et brindilles	61.400	70.000	8.000
moulus	62.900	53.500	6.000
Noix de galle et avelanèdes entières concassées ou moulues	303.100	163.800	24 000
Libidibi et autres gousses tinctoriales	113.100	13 800	3.000
Safran	34.700	27.200	1.564.000
Autres teintures et tanins	310.400	343.600	—

EXPORTATION FRANÇAISE DES HUILES
GOMMES, RÉSINES, ESPÈCES MÉDICINALES
(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs
Huiles fixes — d'olive	10.570.500	8.970.900	2.233.000
de palme	187.500	88.700	8.000
de coco, de touloucouna d'illipé et de palmiste	4.135.600	5.857 200	1.815.000
de lin	4.288.000	1.472 700	1 699.000
de coton	2.968.600	3.209 200	361.000
de sésame	6.699 500	7.144.700	3.009 000
d'arachides	3.023.000	2 776 900	1.101 000
de colza	1.389.600	2 321.600	517.000
d'œillette	615 700	536.000	468.000
de ricin et de pulghère	4 265 500	2.703.000	2.132.000
de pavot	208 700	208.600	94.000
de ravison	13.000	65.600	6.000
autres	1.107 700	1.090 200	317.000
Huiles fixes aromatisées	3.500	8 400	28 000
Huiles volatiles ou essences — de rose	2.734	5 100	1.139.000
de géranium-rosat	13 800	12 700	400 000
autres	219.200	269.000	5 088.000
Cire végétale de carnauba, de myrica et autres	51.200	98.800	7.000
Gommes pures — d'Europe	62.600	67.400	42.000
exotiques — Angleterre	608.100	714 900	
Autres pays	1.007.900	1.353.000	
Totaux	1.616 000	2.067.900	2.042.000
Gemmes et résines brutes, colophanes, poix, pains de résine, et autres produits résineux indigènes	9.535.100	11 038.200	752.000
Goudrons	761.200	397.100	98.000
Huile de résine	328.700	307.300	46.000
Résines et autres produits résineux exotiques autres que de pin et de sapin — Scammonée	8.700	600	322.000
autres	288.200	335.000	518.000
Essence de térébenthine	903 500	2.471 200	551.000
Baumes — Benjoin	53 600	60.500	26.000
de copahu	2.700	200	7.000
autres	47.500	11.200	92.000

Importation (Suite).

Marchandises et provenances —	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Sucs d'espèces particulières. Glu	1 000	29.900	1.000
Manne	19.900	21.000	54.000
Aloès	67.100	35 900	15.000
Opium	22.800	50.000	130 000
Jus de réglisse	881.900	862.500	325.000
Sarcocolle, kino et autres sucs végétaux desséchés	1.200	100	3.000
Racines Guimauve et althéa	3.200	1 900	3.000
Réglisse	1.928.500	1.675.700	684.000
autres	663 900	704 900	2 113.000
Herbes, fleurs et feuilles	439 500	630.000	944.000
Écorces de citron, d'orange et de leurs variétés	102.400	102.600	49.000
de quinquina	626.900	620.000	1.152.000
autres	20.800	6.300	20 000
Lichens autres que ceux qui sont propres à la teinture	3.900	16.600	3.000
Fruits. Baies d'airelles et de sureau	1.000	2.900	
Casse et tamarins	47.000	229.400	23.000
autres	458.600	378.800	1.119.000

IMPORTATION DES MINERAIS

MÉTAUX RARES, HOUILLES, BITUMES, PÉTROLES, ETC. EN FRANCE (COMMERCE SPECIAL)

Marchandises et provenances —	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Pyrites (sulfures de fer) Qm.	1.138.023	830.794	2.959.000
Soufre. non épuré (minerai compris) Qm.	661.525	756.039	7.608.000
épuré, en canons »	2 401	1.303	38 000
sublimé »	31.227	47.690	486.000
Houille crue. Quint. mét. Angleterre »	40.677.500	42.609.900	
Belgique »	21 250 600	22.374.400	
Allemagne »	3.823.900	3.827.500	
Autres pays »	980.100	280 600	
Totaux Qm.	66.732.100	69 092.400	163.967.006
Houille carbonisée (coke). Belgique »	3.069.400	3.626.000	
Allemagne »	4.293.400	3.758 100	
Autres pays »	249.100	243.500	
Totaux Qm.	7.611.900	7.627.600	26.650.000
Graphite et plombagine »	13.695	18.749	316 000
Goudron et brai provenant de la distillation de la houille. Qm.	978 629	1.012.062	5.720.000
Bitumes »	176.447	234 683	1.058.000
Cire minérale ou ozokérite. brute Kil.	74 900	163.000	82 000
raffinée »	207.200	343 900	268 000
Jais »	1.400	4.100	10 000
Succin »	7.200	2.900	360.000
Huiles brutes de pétrole et de schiste. Quantit. imposées au poids Russie »	1 300	7.700	
États-Unis »	69.333 800	111.587.100	
Autres pays	2.200	10 300	
Totaux Kil.	69 377 300	111.605.100	8.419.000
Quantit. imposées au volume.	426.100	262.900	
Russie. Hect.	352.036	219 522	
États-Unis	866.900	91.300	
Autres pays.	693.520	73.040	
	—	—	
Totaux. Hect.	1.293.000	354 200	10.766.000
Qm.	1.045.556	292.562	
Huiles raffinées et essences de pétrole et de schiste. Quantités imposées au poids Qm.	1 517	162	25.000
Quantit. imposées au volume. Russie. Hect.	13.900	24 300	
États-Unis	299.800	154.500	
Autres pays.	8.700	24.700	
Totaux	322.400	203.500	1.952.000

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations —	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Sucs d'espèces particulières. Camphre. brut	46.500	94.400	3.000
Camphre. raffiné	14.900	13.000	28.000
Caoutchouc et gutta-percha	2.514.000	1.943.400	13.366 000
Glu	1.500	29.100	2.000
Manne	4.100	7.400	3.000
Aloès	33.100	19.600	7.000
Opium	17.800	43.500	2.000
Jus de réglisse	791 200	589.900	320.000
Racines Guimauve et althæa	9 800	15.700	9.000
Réglisse	469.000	613 400	100.000
autres	586 400	763 200	1.796 000
Herbes, feuilles et fleurs	520.200	537.600	1.277.000
Écorces. de citron, d'oranges et leurs variétés	70 500	71.000	30.000
de quinquina	131.300	36.900	220.000
autres	14.700	16.200	13.000
Lichens	109.300	101.300	82.000
Fruits. Baies de sureau, de myrtille et d'airelle	16 800	2.200	5.000
Casse et tamarin	43.700	201.800	22.000
autres	286.500	301.100	658.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES MINERAIS

MÉTAUX RARES HOUILLES, BITUMES, PÉTROLES, ETC. (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations —	1901. kilog.	1900. kilpg.	1901. francs.
Pyrites (sulfure de fer). Qm.	215.500	342 234	560.000
Soufre. non épuré, minerai compris. Qm.	172.312	139.375	1.982.000
épuré, en canons ou autrement. Qm.	16.031	69.100	256.000
sublimé, fleur de soufre Qm.	74.327	96 608	1.298.000
Houille (Quint. métr.) crue. Belgique Qm.	1.729.600	2.846 300	
Italie »	67.400	96.000	
Suisse »	1.025.100	1.173.300	
Turquie »	—	—	
Égypte »	3 000	3.000	
Algérie »	18.300	4.500	
Autres pays »	958.100	1.312.700	
Provisions de bord. Navires franç. »	4.796.800	5.441 300	
Navires étrang. »	1.428.700	1.640.700	
Totaux Qm.	10.026.500	12 517.800	9.947.000
carbonisée (coke) »	184.500	367.600	636.000
(Cendres de) »	20.400	28 500	10.000
Graphite ou plombagine »	4.450	1.962	82.000
Goudron minéral et brai provenant de la distillation de la houille Qm.	108.022	123.349	628.000
Bitumes »	185.313	147.319	1.076.000
Huiles de pétrole et de schiste. brutes (Qm.) Provisions de bord. Navires français.	6	3	
Navires étrangers	—	2	
Autres destinat.	305	407	
Totaux	311	412	2.000
raffinées et essences. (Hect.) Provisions de bord. Navires français.	200	600	
Navires étrangers	200	600	
Autres destinat.	54.700	97.200	
Totaux	55.100	98.400	456.000

Importation (Suite).

Marchandises et provenances	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Huiles lourdes et résidus de pétrole. Russie. Qm	262.734	202.793	
Aut. pays.	145.130	149.448	
Totaux	407.864	352 241	4.171.000
Paraffine	5.783	2.983	356.000
Vaseline	436	309	17.000
Or et platine — Minerai. Kil.	23.300	28.600	692.000
battus en feuilles. Gr.	110.000	95 000	317.000
tirés ou laminés. Gr.	397.000	319.000	1.191.000
filé. Gr.	80.000	127.000	40.000
Platine brut en masse, lingots, barres, poudres, bijoux cassés, etc. Gr.	506 000	1.156.000	1.468 000
Argent — Minerai. Kil.	145.000	197.000	58.000
battu, tiré, laminé ou filé. Gr.	1.259.000	1.270.000	126.000
Cendres d'orfèvres. Kil.	229.700	288.500	351 000
Aluminium Kil.	5 800	21.700	18.000
Fer minerai. Qm.	8.376 988	10.500.413	10.888 000
Cuivre minerai. Qm.	66.085	38 178	9.516 000
Plomb minerai. Qm.	89 927	61 899	1.950.000
Etain minerai. Qm.	3 071	1.906	249.000
Zinc minerai. Qm.	425.148	303.528	9.351.000
Nickel minerai. Qm.	234.513	75.554	756 000
Mercure natif. Qm.	931	1.098	597.000
Antimoine minerai. Qm.	2.284	3.279	8.000
Manganèse minerai. »	622.471	613.795	7.427.000
Cobalt minerai. »	7 993	1.500	1.167.000
Minerais non dénommés. »	63.024	95.262	516.000

IMPORTATION DES SUCRES BRUTS

RAFFINÉS ET DES MÉLASSES EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Sucres bruts — des colonies françaises — Guadeloupe	18.710 000	11.705 000	
Martinique	19.003.000	11 735.000	
Réunion	30 017 000	36.162	
Mayotte	1.465.000	2.488.000	
Nossi-Bé	—	197 000	
Autres poss.	207.000	141.000	
Totaux	70 019.000	48.554.000	13.054.000
étrangers de canne — Égypte	72.000	547.000	
Indes holla.	—	—	
Autres pays	2.278.000	70.000	
Totaux	2.350.000	617.000	254.000
Étrangers de betterave	—	—	—
Vergeoises	13.000	1.000	—
Sucres raffinés — candis	56.000	31.000	8.000
autres	398.000	950.000	3.000
Mélasses — pour la distillation — Belgique	34.000	2 502 500	
Allemagne	—	1 205.100	
Autres pays	—	4.753 900	
Totaux	340.000	8.461.500	—
Autres	72.300	28.200	2.000

IMPORTATION DES ENGRAIS,

DES OS CALCINÉS A BLANC ET DU NOIR ANIMAL EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Engrais organiques — Guano — Pérou	1.800	1.915 900	
Autres pays	125.100	1.351.700	
Totaux	126.900	3.267.600	21.000
autres (non compris les superphosphates de chaux)	20.814.600	24.340.500	1.642 000

Exportation (Suite)

Marchandises et destinations	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Huiles lourdes (Qm.) — Provisions de bord — Navires français	10.131	10.036	
Navires étrangers	1.112	412	
Autres destination	58.914	68 518	
Totaux	70.157	78.966	145.000
Paraffine Q. m.	1.519	1.519	24 000
Vaseline Q. m.	165	194	7.000
Or et platine — battus en feuilles. Kil.	469	499	1.464.000
tirée ou laminés. »	780	83	2.339 000
filés »	14	14	7.000
Platine brut, en masse, lingots, etc. Kil.	221	80	569 000
Argent battu, tiré, laminé ou filé. Kil.	8.261	6.921	792.000
Cendres d'orfèvre. Q. m.	1 285	1.323	148.000
Aluminium Q. m.	2 096	2 496	732.000
Fer minerai. Q. m.	1.420 000	1.869 440	1 277 000
Cuivre minerai. Q. m.	82 329	30.869	18.014.000
Plomb min. toute sorte Q. m.	22 700	15.413	474 000
Étain minerai. Q. m.	2 691	1 094	211.000
Zinc minerai. Q. m.	168.504	315.294	3.705 000
Nickel minerai. Q. m.	26.814	405	76 000
Mercure natif. Q. m.	89	317	54 000
Antimoine minerai. »	3.195	3.107	28.000
Manganèse minerai. »	30.064	71.131	318.000
Cobalt minerai. »	2 362	273	41.000
Minerai non dénommés »	219	326	2.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES SUCRES

BRUTS ET RAFFINÉS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1901. kilog.	1900. kileg.	1901. francs.
Sucres bruts — des colonies françaises	25.497.000	19.661.000	6.613.000
de l'étranger	99.000	26.000	—
indigènes — Angleterre	226.917 000	159 569.000	
Autres pays	44.591 000	19.455.000	
Totaux	271.508 000	179 024.000	73 307.000
Sucres raffinés — candi	150.000	177 000	47.000
en pains ou agglomérés — Angleterre	43.242 000	38.935.000	
Belgique	82.000	43 000	
Italie	65 000	37.000	
Suisse	7.977.000	8.243.000	
Turquie	4.493.000	7 378.000	
Égypte	2.000	5.000	
Maroc	8.862.000	6.512.000	
Autres pays d'Asie	3.338.000	2.839.000	
Uruguay	485.000	129 000	
Rép. Argent	1.294 000	2.076 000	
Chili	21 000	20.000	
Zone franche	2.373 000	2.261 000	
Algérie	7.250 000	8.110 000	
Tunisie	2.857.000	2.549.000	
Autres pays	4 058.000	5.375 000	
Totaux	86.449.000	84 062.000	26.679.000
raffiné, autre	9.810.000	7.163 000	2.845 000
vergeoises	4 628 000	4.515.000	1.334 000

EXPORTATION FRANÇAISE

DES ENGRAIS, DES TOURTEAUX, DES OS CALCINÉS A BLANC ET DU NOIR ANIMAL (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Engrais organiques — Guano	432.600	545.000	82.0000
Superphosphates et produits similaires (*V. Produits chimiques.*)			
Autres, y compris les résidus de noir animal	13.478.000	13.110.900	1.055.000

Importation (Suite)

Marchandises et provenances	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Os calcinés à blanc	1.554.000	2.577.300	211.000
Noir d'os (noir animal)	764.300	882 300	165 000
Oreillons	4.012.200	4.862.300	601.000
Produits et dépouilles d'animaux non dénommés	3 400.700	3 480.200	2.712.000

IMPORTATION DES SUBSTANCES
PROPRES A LA MÉDECINE ET A LA PARFUMERIE EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Éponges brutes	348.400	357.700	3.160 000
Éponges préparées	10.300	6.800	324.000
Musc (pur, vésicules pleines ou vides et queues de rats musqués)	237	688	415.000
Cantharides desséchées, civette, castoréum et ambre gris	11.000	8 500	308.000
Autres substances	50 500	26 000	121.000

Exportation (Suite)

Marchandises et destinations	1901. kilog.	1900. kilog.	1901. francs.
Os calcinés à blanc	79 100	211.400	9.000
Noir d'os (noir animal)	321.400	369.500	68 000
Oreillons	928.100	1.319.100	139.000
Autres produits et dépouilles d'animaux	163 400	188.100	130.000

EXPORTATION FRANÇAISE
DES SUBSTANCES
PROPRES A LA MÉDECINE ET A LA PARFUMERIE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1901. kilog.	1900. Kilog.	1901. francs.
Éponges brutes	199 800	228.000	466 000
Éponges préparées	12 800	11.000	716.000
Musc	12	41	21.000
Cantharides desséchées, civette, castoréum, ambre gris	1.600	—	45.000
Autres substances	32 200	24 200	77.000

LE COMMERCE DE GUANO DU PÉROU
EN EUROPE PENDANT L'ANNÉE 1900.

(*Chemische Industrie*).

Le guano du Pérou a jadis été très demandé en Europe, comme le montre le tableau ci-dessous, à cause de ses qualités et des succès obtenus grâce à son emploi. Les chiffres suivants sont extraits d'une statistique anglaise :

Années	Importation européenne en tonnes
1870	451 501
1871	363 200
1872	404 097
1873	342 525
1874	336 476
1875	373 688
1876-1878	300 000

Depuis cette époque, on constate une diminution considérable dans les importations de guano ; au cours des six dernières années les pays européens n'en ont consommé que les quantités suivantes :

Pays	Importations en milliers de tonnes					
	1895	1896	1897	1898	1899	1900
Angleterre	30	7	6	6	14	21
Irlande	1	1	—	—	—	1
Ecosse	2	—	1	2	2	8
France	5	1	3	2	2	4
Belgique	40	18	1	2	9	9
Hollande	—	—	1	—	2	4
Allemagne	4	6	—	—	1	9
Autres pays	—	—	—	—	1	1
Total	82	33	12	12	31	57

D'après « l'Engrais », il faut reporter cette diminution surprenante aux causes suivantes :

1° Mauvaise exploitation des gisements déjà connus ;

2° Tendance à n'employer, en Europe, que des engrais contenant le phosphore et l'azote sous forme de sels, les intermédiaires ayant maintenu trop haut le prix du guano ;

3° Altérations fréquentes du guano du commerce par des substances sans valeur et des phosphates pauvres, prix trop élevés de guanos pauvres en azote.

Ces causes ont fait passer le guano au second plan, après les engrais chimiques. L'emploi de sacs plombés pour l'exportation a permis de réagir contre les fraudes des intermédiaires et, comme cela ressort des chiffres qui précèdent, le commerce avec l'Europe s'est un peu amélioré au cours de ces deux dernières années. Au Pérou, on a conduit avec soin l'exploitation des gisements nouvellement découverts et l'on est en train de régulariser celle des anciens gisements. C'est grâce à ces mesures que l'importation européenne s'est relevée de 12 000 tonnes en 1897 à 57 000 tonnes en 1900. Les importations de guanos de bonne qualité, mais d'autres provenances ont atteint 10 000 tonnes en 1900.

INDUSTRIE DE LA PARFUMERIE ALLEMANDE

(*Board of Trade*, avril 1901.)

Selon un rapport du Consul général des Etats-Unis à Francfort, l'industrie de la parfumerie allemande progresse chaque jour et gagne des clients qui, autrefois, se servaient exclusivement de parfumerie française et anglaise. Pendant la période des traités de commerce, l'exportation de la parfumerie allemande a considérablement augmenté. Tandis qu'en 1891, les exportations de savon et de parfumerie n'avaient été que de 9 400 000 marks, en 1899, elles ont atteint le chiffre de 17 000 000 marks environ.

En 1900, l'exportation des savons accuse une diminution considérable, tandis que celle de la parfumerie accuse une augmentation. En 1900, la parfumerie exportée s'est élevée à 11 000 000 marks, contre 10 300 000 marks en 1889, et 86 000 000 marks en 1898. L'accroissement notable constaté dans les exportations de parfumerie, date de 1895. Les produits ont été accueillis favorablement en Angleterre, dans l'Afrique anglaise et dans l'Inde. La Hollande, la Russie, l'Autriche-Hongrie, la Turquie, l'Egypte, la Chine, le Chili et l'Australie, font usage de parfumerie allemande.

Les odeurs chimiques et les huiles éthérées artificielles de fabrication allemande, sont entrées en concurrence sérieuse avec l'industrie française sur le terrain des parfums de fleurs, car les prix des odeurs artificielles sont bien inférieurs à ceux des odeurs naturelles.

Les affaires d'exportation pour les savons de toilette sont moins florissantes, surtout, à ce qu'on prétend par suite des prix très bas qui résultent de la grande concurrence. Cependant, si l'on compare les exportations de savons de toilette pendant l'année 1900, avec celles de 1891, on constate une sérieuse augmentation, à savoir : 3 922 tonnes en 1900, contre 1 262 tonnes, en 1891.

LES SUCCÉDANÉS DU BEURRE AUX ETATS-UNIS

(*Foreign office Annual séries*, n° 2566, mars 1901.)

On a fabriqué aux Etats-Unis, en 1900, 107 045 028 livres de margarine ou oléo-margarine, dont 3 376 764 ont été exportées. Dans le district de Chicago, la production s'est élevée à 67 211 304 livres, dont

605 050 livres ont été exportées ; le prix de gros variait de 5 à 8 pence la livre. La loi actuelle fixe une taxe de 1 penny la livre, et impose aux fabricants une licence qui s'élève à 1 000 livres sterling. Cette licence est de 96 livres sterling pour les marchands en gros, et de 9 livres sterling 15 schillings par an pour les marchands qui vendent au détail au-dessous de 10 livres.

L'oléo-margarine est faite avec : 1° de l'oléo, graisse de bœuf de choix, dont on a extrait la stéarine, 2° du lard neutre, 3° de l'huile de coton, 4° du lait, 5° du sel.

La meilleure se compose de 25 % de crème double, 40 % d'huile neutre, 20 % d'huile oléo ; le reste consiste en lait, crème et sel. Pour les qualités inférieures, on emploie beaucoup l'huile de coton.

On exporte 165 000 000 de livres d'oléo-margarine évaluée à 2 400 000 livres sterling, dont les cinq-septièmes vont en Hollande et en Allemagne.

On colore l'oléo-margarine afin de lui donner l'aspect du beurre, sinon elle est invendable, et quoiqu'il existe dans nombre des Etats des règlements sévères concernant la vente de ce produit, il est certain qu'une bonne partie est écoulée comme beurre.

Les fabricants sont inquiets au sujet du vote possible d'un projet de loi qui frapperait tous les succédanés colorés du beurre d'un droit de 5 pence la livre. Ils estiment que cette loi les exclurait complètement du marché, et ne leur laisserait que le commerce d'exportation qui peut, à tout moment, être l'objet des lois restrictives de la part des pays importateurs.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE
DU
NUMERO DE SEPTEMBRE 1901
DE LA
MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

La lutte contre la tuberculose d'après l'expérience acquise vis-à-vis des autres maladies infectieuses ; par le Prof. R. Koch.

Physiologie :

Sur l'alcalinité du sang ; par J. Orlovsky. — Schoughine : Réflexe pupillaire dans l'excitation auditive.

Pathologie nerveuse :

Diabète sucré chez un enfant de trois ans et demi ; par Nascov. — Sur la narcolepsie ; par Zeltzer.

Thérapeutique :

Traitement de la tuberculose pulmonaire par la tuberculine ; par le Dr Goetsch.

Sociétés savantes :

Société de chirurgie, par le Dr M. Péraire.

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO D'OCTOBRE 1901
DU
MERCURE SCIENTIFIQUE

Avis divers	146
De l'emploi du pétrole comme désincrustant ; par M. Marcel Guédras, ingénieur-chimiste	147
L'industrie des couleurs aux Etats-Unis	147
Oxyde de zinc	148
Barytes	148
Silex ou silice	148
Carbonate de chaux	148
Blanc de Paris anglais	148
Craie anglaise	149
Gisements des Etats-Unis	149
Solutions pour les couleurs composées	150
Siccatif à l'huile	150
Formules pour les couleurs composées	150
Rendement de pétrole à Bakou pendant les années 1899 et 1900	150
L'industrie du pétrole en Russie	151
Raffinage	151
Résidu de pétrole	151
La fabrication du beurre de coco à Manheim	151
Consommation de scorie basique	152
Les minéraux de l'Oural	152
L'industrie du sucre de betterave aux Etats-Unis	152
Production du cuivre dans le monde	153
La pierre de construction artificielle en Allemagne	153
Minéral inattaquable par les acides à l'usage des fabricants de papier	154
Production minérale en Allemagne	155
Petites nouvelles	155
Grande usine électrique en Angleterre	155
Annonces	154-160



MANUFACTURE DE CAOUTCHOUC
Michelin et Cie
Barbier & Daubrée 1832 - J. G. Bideau & Cie 1867
CLERMONT-FERRAND
Caoutchouc durci
Courroies de Transmission
NOTRE MAISON FABRIQUE SPÉCIALEMENT DEPUIS 1832
des Caoutchoucs de Première Qualité pour l'Industrie

DE L'EMPLOI DU PÉTROLE
COMME DÉSINCRUSTANT

Par **M. Marcel Guédras.**
Ingénieur-Chimiste.

Le pétrole a été proposé, il y a déjà longtemps, pour servir comme désincrustant, puis après bien des discussions on l'avait abandonné. Depuis deux ans les Américains ont repris cette question et s'en déclarent satisfaits; en Angleterre, on commence à appliquer cette méthode de désincrustation et avec succès.

L'épuration de l'eau d'alimentation joue un si grand rôle dans l'industrie que l'on doit suivre de très près cette question.

Au congrès international de surveillance et de sécurité en matière d'appareils à vapeur, tenu à Paris en 1900, M. Fritz Krauss, Ingénieur de l'association autrichienne des propriétaires d'appareil à vapeur, s'exprime ainsi : On peut dire que dans les grandes usines, pour une batterie de six chaudières il y en a toujours une qui se trouve en nettoyage. On aurait donc à mettre au compte du nettoyage des six chaudières l'intérêt du coût et l'amortissement d'une septième. C'est donc environ 2 °/₀ de la consommation annuelle du charbon. Mais il y a les pertes de chaleur par la mise au froid, et les frais de remise sous pression après nettoyage s'élèvent à environ 1 °/₀ de la consommation annuelle; tandis que le travail du nettoyage direct revient à environ 3 °/₀ de la consommation annuelle.

Si nous additionnons les coefficients de M. F. Krauss, nous constatons que la dépense est de 6 °/₀ du coût de la consommation annuelle de combustible, mais là ne s'arrête pas la dépense.

Si nous remarquons que les dépôts qui viennent s'accumuler dans l'intérieur du générateur rendent la surface de chauffe moins pénétrable par la chaleur et cela dès la mise en marche de la chaudière, ce qui naturellement va en augmentant avec l'usage.

Si on prend un générateur alimenté avec de l'eau propre (eau de condensation) et un autre avec une eau calcaire qui entartre la chaudière, on remarquera que le rendement est d'environ 4 à 5 °/₀ du pouvoir calorifique du combustible.

Si à ce chiffre on ajoute les estimations précédentes, on arrive à une dépense totale de 10 à 11 °/₀ de la dépense du combustible.

Pour les petits industriels, les dépenses et les inconvénients occasionnés par les arrêts augmentent considérablement.

Le plus ancien remède était le pétrole; après avoir été abandonné pour employer un grand nombre de procédés plus ou moins compliqués, on revient à cette ancienne méthode.

L'action du pétrole n'est pas chimique, elle appartient aux phénomènes physico-mécaniques.

Il vient, cet hydrocarbure, aider au nettoyage du générateur, en empêchant l'adhérence des dépôts aux tôles et en les rendant mous.

Au contact de l'eau, il forme une émulsion et empêche l'agglomération des particules calcaires. A la vidange du générateur, un simple lavage suffit pour le nettoyage.

Dans un générateur déjà entartré, il est possible d'arriver à détacher la couche calcaire en injectant du pétrole. L'hydrocarbure pénétrera dans les pores de la masse et arrivera ainsi à la tôle, par l'action de la chaleur, les parties volatiles seront évaporées et les huiles lourdes, par suite de leur carbonisation augmentent de volume, cause de l'état mécanique qui détachera le dépôt calcaire.

Cette propriété présente parfois des inconvénients; c'est ce que je vais signaler actuellement.

Si dans le cas d'une chaudière mal nettoyée dans laquelle on vient à introduire du pétrole, ou si l'on fait cette introduction avant la période de nettoyage il y a à craindre une surchauffe de la tôle et un coup de feu. Cet inconvénient a lieu principalement avec les chaudières à foyer extérieur.

On ne devra donc jamais injecter du pétrole dans une chaudière déjà entartrée, si ce générateur est à foyer extérieur.

Cet accident n'est pas à craindre dans les chaudières à foyer intérieur, la situation des tôles par rapport au feu est plus favorable.

L'introduction de l'hydrocarbure se fait avec l'eau d'alimentation, c'est-à-dire que sur la conduite d'eau, à un endroit voisin de la valve d'alimentation, on place un appareil, genre du graisseur automatique que l'on emploie pour l'admission d'huile dans la vapeur destinée aux moteurs; il en résulte une admission régulière de pétrole qui donne un excellent résultat, à condition de commencer l'emploi de l'hydrocarbure après un nettoyage complet du générateur.

Il est certain qu'on ne peut employer ce procédé si l'on a besoin de vapeur rigoureusement pure.

J'ai vu et étudié de près le fonctionnement de ce procédé économique d'épuration et j'ai cru devoir le signaler aux industriels français. Il est, ai-je dit, très économique et ne détériore pas les tôles comme certains agents chimiques contenus dans les formules d'épurateurs. Dans une prochaine étude je ferai connaître l'action de ces agents d'épuration, causes de corrosions intérieures des tôles des générateurs.

L'INDUSTRIE DES COULEURS
AUX ETATS-UNIS

(*Board of Trade*, 1901, 115).

Le ministère du Commerce a reçu, par l'intermédiaire du Foreign Office, la copie d'un rapport sur l'industrie des couleurs aux Etats-Unis, rédigé au Consulat de Sa Majesté à Chicago. Il s'exprime ainsi :

L'industrie des couleurs est très importante aux Etats-Unis et il n'existe peut-être pas dans le monde entier un seul pays où la consommation des couleurs soit plus considérable.

La concurrence amenée par les besoins de la consommation est très grande et les frais de fabrication doivent être aussi réduits que possible. On emploie

tout ce qui se fait de mieux comme machines pour écraser, mélanger et broyer les couleurs ; les procédés lents ne sont plus avantageux. Ainsi, l'on se sert de machines à double enveloppe pour les couleurs de plomb.

Ces dernières années ont amené d'importants changements dans l'industrie des couleurs et toutes les grandes villes des Etats-Unis ont de une à trois fabriques, tandis que les plus grandes en possèdent de six à vingt où sont broyées toutes les substances susceptibles de se transformer en couleurs.

La concurrence est devenue très vive et, tout en reconnaissant qu'il est impossible aux fabricants de couleurs anglais de trouver aux Etats-Unis un débouché pour leurs produits, il semble qu'un rapport sur les procédés industriels de ce pays puisse être utile et servir à engager les fabricants de couleurs anglais à faire tous leurs efforts pour s'assurer du marché colonial et africain avant que le concurrent américain vienne le leur disputer avec ses couleurs composées qu'il n'a encore jusqu'ici fourni qu'à ses compatriotes.

Les oxydes d'un rouge vif, les rouges de Toscane et les rouges Indiens viennent en grande partie de la Grande-Bretagne. Ce sont, avec les ocres français, les siennes italiennes, les ombres et les siennes allemandes, les principales importations ; ces couleurs constituent les meilleures qualités en usage pour les couleurs à l'huile et les laques, tandis que les produits du pays sont rarement employés par les broyeurs de couleurs pour les qualités supérieures. On les vend en grandes quantités pour les impressions.

Les marchandises les plus employées, avec leur prix, sont les suivantes, couleurs prises à l'état sec.

La céruse (procédé hollandais) vaut 2 pence et demi la livre et on en consomme beaucoup. On la broie avec de l'huile de lin pure, 1 gallon d'huile pour 100 livres de céruse en poudre, soit une moyenne d'environ 8 °/₀ d'huile.

Le plomb blanc sublimé ou sulfate de plomb est très en faveur.

La galène ou sulfure de plomb natif, chauffée vers le rouge blanc, se vaporise lentement ; au contact de l'air, ses vapeurs se transforment en sulfate de plomb. Mais la vaporisation n'est pas pratique lorsqu'on se borne simplement à chauffer un certain volume de minerai pour le vaporiser.

Si le minerai de plomb est convenablement préparé, il se consume rapidement quand on le traite dans un four spécial. La température nécessaire est bien inférieure à celle de la vaporisation du sulfure de plomb. Le minerai est chauffé vivement et, dans des conditions favorables, il se consume à la température du rouge cerise.

Le produit immédiat de la combustion de la galène n'est pourtant pas encore le plomb sublimé, mais après la combustion, on le fait passer dans des tuyaux brûlants, maintenus à la température que l'expérience et la pratique ont fait reconnaître comme étant la plus favorable.

Cette opération rend les particules plus denses et les transforme en plomb sublimé. En même temps, une partie se dépose dans les tuyaux et entraîne les impuretés qui avaient pu pénétrer dans les fours.

A la sortie des tuyaux brûlants, c'est du vrai plomb blanc sublimé qui est en suspension dans l'air. On fait passer celui-ci dans une série de tuyaux de refroidissement où une nouvelle purification a lieu. En effet, une partie du produit se fixe en emportant le peu d'impuretés qui avaient échappé au tuyau brûlant. On arrête ensuite la matière sublimée en forçant les gaz et le plomb à passer dans des filtres en tissu textile d'où les gaz s'échappent par filtration. On l'ôte des filtres et on le met en baril pour l'expédier.

Ce plomb blanc sublimé absorbe une grande quantité d'huile et a des propriétés particulières qui obligent les broyeurs de couleurs à les traiter d'une façon toute spéciale. Si on le broie à l'huile de lin en pâte dure, il a une tendance à sécher et à durcir ; mais, en modifiant le procédé de broyage, on surmonte cette difficulté et la matière colorante ne durcit pas.

Les mélanges de plomb sublimé et de zinc présentent un intérêt spécial comme pouvant servir comme peinture sous-marine pour le fer. Il protège parfaitement le fer, ne se ramollit pas et absorbe l'eau ; de plus, il ne s'écaille pas comme le zinc. Son prix est de 2 pence 1/8 la livre.

Oxyde de zinc. — L'oxyde de zinc conserve toujours une des premières places dans l'industrie des couleurs et il y est devenu indispensable pour bien des raisons. Sa blancheur permet au fabricant de produire les teintes les plus délicates. De plus, il est léger et volumineux et donne de la valeur aux couleurs avec lesquelles on le marie. Son prix actuel est de 2 pence la livre.

Barytes. — La baryte ou sulfate de baryte s'emploie en très grandes quantités ; son poids spécifique est à peu près le même que celui du carbonate de plomb.

Les composés de plomb ou « off-brands » comme on les appelle, contiennent diverses proportions de sulfate de baryte ; les couleurs composées en renferment plus ou moins. L'emploi modéré de la baryte n'enlève rien à la valeur de la couleur au point de vue de la durée. Prix : 3 livres, 6 schillings, 3 pence la tonne.

Silex ou silice. — Dans bien des cas, on préfère ce produit au sulfate de baryte parce qu'il n'est pas aussi lourd. Son prix est beaucoup plus élevé et varie entre 5 livres, 3 schillings, 6 pence et 9 livres, 6 schillings, 4 pence la tonne. selon la finesse.

On emploie un grand nombre de minéraux blancs.

Carbonate de chaux. — Le carbonate de chaux, sous forme de marbre broyé et finement tamisé est volumineux et se vend 2 livres, 17 schillings, 11 pence la tonne.

Blanc de Paris anglais. — Le blanc de Paris anglais entre pour une grande part dans la composition des couleurs mélangées. Le prix actuel est de 3 livres,

6 schillings, 3 pence la tonne ; toutes les tonnes sont de 2 000 livres.

Craie anglaise. — La craie anglaise écrasée et lévigée à travers plusieurs réservoirs, donne différentes espèces de blancs.

La première précipitation est appelée blanc commercial ; la seconde, de qualité supérieure, blanc des doreurs ; la troisième, plus fine encore, blanc des doreurs qualité extra ; la quatrième précipitation, c'est-à-dire la meilleure qualité blanc de Paris.

Le carbonate de plomb, le sulfate de plomb, l'oxyde de zinc, le sulfate de baryte, la poudre de marbre, le blanc de Paris, le blanc d'Espagne et le kaolin représentent une partie des produits blancs employés dans l'industrie des couleurs.

Gisements des Etats-Unis. — En ce qui concerne les gisements des Etats-Unis, la céruse provenant du plomb métallique se trouve dans un grand nombre de régions, particulièrement dans le Missouri.

Le sublimé ou sulfate de plomb se fabrique dans le Joplin, dans le Missouri où se trouve une grande usine et on obtient le plomb avec le minerai extrait dans ce district.

On trouve l'oxyde de zinc en quantités considérables dans toute l'étendue des Etats-Unis. Plusieurs hauts-fourneaux ont été installés dans différentes régions de l'est et de l'ouest.

Le produit obtenu est contrôlé par la « New Jersey zinc Company ».

On extrait en grand les barytes à Saint-Louis et aux environs, dans le Missouri où fonctionnent deux grandes exploitations ; il y a également une exploitation importante dans le Quincy et dans l'Illinois. D'autres carrières sont situées à Lynchbourg, dans la Virginie. C'est de ces points que les expéditions sont faites aux broyeurs de couleurs.

Les barytes allemandes qui, pendant quelque temps, avaient été préférées aux autres, ont cessé de venir en concurrence sur le marché américain.

La silice se rencontre à l'état de cristal de roche et l'on en trouve de vastes carrières à New Milford, dans le Connecticut. Il est écrasé et réduit en poudre fine.

C'est cette usine qui fournit la meilleure qualité pour l'industrie des couleurs et le seul produit qui convienne pour le savon minéral.

On passe annuellement de forts contrats pour cet article.

La silice décomposée (?) se rencontre en beaucoup d'endroits, mais ce produit ne donne pas de résultats satisfaisants dans la peinture.

La poussière de marbre provient du marbre extrait dans l'Ohio. Cette carrière n'a pas encore fourni de beaux blocs de marbre. La pierre peut être écrasée et réduite en une poudre fine qui donne de bons résultats dans la composition des couleurs.

Un minéral blanc de très belle qualité vient du Cap Girardeau, sur le Mississipi. C'est un carbonate de chaux qui vaut 2 livres, 17 schillings, 11 pence la tonne.

On exporte la craie en très grandes quantités ; c'est le produit le plus employé dans l'industrie des couleurs.

Pendant un moment, on vendait le rouge vénitien de Cookson. C'est maintenant l' « American Steel Wire Company » qui le fabrique, en utilisant ses déchets pour le convertir en oxyde et qui fournit au marché le rouge vénitien et la couperose.

Une bonne peinture de fer, connue sous le nom de « Prince's Mineral » est employée en quantités considérables pour peindre les toits, les chariots de transport des fermes, etc. Le minerai est extrait, écrasé, calciné jusqu'à ce qu'il soit devenu d'un rouge vif. Il est ensuite tamisé. Le prix est de 3 livres, 10 schillings, 4 pence la tonne. Les mines sont situées à Lehigh Vallay Gap, dans la Pensylvanie.

Les couleurs à l'huile sont surtout employées pour teinter et leur valeur varie suivant la force et le ton.

Les couleurs chimiques, verts chromés, jaunes vermillons et bleus sont fabriquées par un grand nombre d'industriels. Il n'existe guère de ville qui n'ait une ou plusieurs fabriques de couleurs. La mine orange, le litharge et le minium sont fabriqués par la « National Lead Company » et autres : les prix sont un peu plus bas que ceux des produits anglais ou allemands.

La mine orange anglaise est préférée de beaucoup dans la fabrication des vermillonnettes ; mais les tarifs élevés limitent son emploi dans une large mesure.

On fait de nombreuses variétés de couleurs pour répondre à des usages différents. Des composés de plomb ou « off-brands » sont broyés et vendus suivant la qualité.

Lorsque la céruse pure délayée dans l'huile de lin porte l'étiquette du fabricant, on la considère comme un produit pur. Ensuite viennent les composés sur plomb ou « off-brants ».

Afin qu'on puisse mieux se rendre compte de la qualité des produits, nous donnons ici quelques formules de composés de plomb broyés à l'huile et de quelques couleurs mélangées, céruse rigoureusement pure broyée à l'huile de lin : 100 livres de céruse, 8 livres d'huile.

Oxyde de zinc rigoureusement pur à l'huile de lin raffinée ; 100 livres de zinc, 22 livres d'huile,

Composé de plomb broyé dans un mélange d'huile de lin et d'huile de grain : 6 gallons et demi d'un mélange à parties égales d'huile de lin et d'huile de grain. Un tiers de carbonate de plomb ou plomb sublimé, un tiers du composé d'oxyde de plomb.

Composé de plomb : 75 livres de sublimé de plomb, 75 livres d'oxyde de zinc, 425 livres de baryte.

100 livres d'oxyde de zinc, 40 livres de plomb sublimé, 60 livres de blanc de Paris anglais, 1 gallon de siccatif à la benzine.

Céruse rigoureusement pure : 70 livres de plomb sublimé, 30 livres de carbonate de plomb.

Solutions pour les couleurs composées

1° Dissoudre dans l'eau de chaux une quantité de sel de plomb suffisante pour obtenir une solution à 3° Baumé.

Faire une solution de silicate de 8° Baumé. Mélanger à parties égales en quantité suffisante suivant les besoins.

2° Eteindre un boisseau de chaux dans 40 gallons d'eau, laisser reposer 24 heures, décanter et employer la liqueur claire.

3° Pour faire une solution de silicate de soude à 8° B, il faut 1 livre de soude pour 1 gallon d'eau.

4° Sel blanc de plomb, 2 livres ; sulfate de zinc, 4 livres ; dissoudre dans 5 gallons d'eau.

Emulsion : Huile de lin, 3 gallons ; solution 2,3 gal. ; *b*, 1 gallon et demi ; *c*, 1 gallon et demi ; naphthe, 5 gallons.

Siccatif à l'huile. — Prendre 3 gallons d'huile de lin brute, mettre dans un récipient émaillé, chauffer à 80° Farenheit avec 10 livres de litharge en paillettes pulvérisée, 1 livre de vernis à la chaux. Chauffer à trois ou quatre reprises jusqu'à ce qu'on obtienne la consistance d'une mélasse épaisse très filante. Refroidir à 250° Farenheit, ajouter 150 gallons de naphthe et 1 quart de ditronellal.

Formules pour les couleurs composées

a) 400 livres de plomb sublimé et 100 livres de plomb corrodé et réduit en pâte dans 12 gallons d'huile de lin brute et 7 gallons d'émulsion.

b) 250 livres de plomb sublimé, 340 livres d'oxyde de zinc, 150 livres de plomb corrodé en pâte pour 14 gallons d'huile de lin brute. Eclaircir avec 14 gallons d'huile siccative, 14 gallons d'huile de lin brute et 3 gallons d'huile ayant son point d'éclair à 300°.

c) 1 400 livres de plomb sublimé, 340 livres d'oxyde de zinc, 450 livres de blanc de Paris, 100 gallons d'huile de lin, 25 gallons de benzine, 40 gallons de solution siliceuse, 4 gallons d'huile siccative et 25 gallons de térébenthine.

d) 600 livres de plomb sublimé, 600 livres d'oxyde de zinc, 300 livres de carbonate de plomb et 250 livres d'huile de lin. Réduire en pâte et éclaircir avec 44 gallons d'huile de lin bouillie, 32 gallons d'huile de lin brute, 11 gallons d'huile siccative, 11 gallons et demi d'huile ayant son point d'éclair à 63° et 16 gallons et demi de solution siliceuse.

Les dimensions des bidons employés pour la peinture sont : 1 1/2, 1/4, 1/8 et 1/16 de gallon.

Les étiquettes sont attrayantes et les couleurs que renferment les bidons sont indiquées sur des cartes en couleur dont le numéro et les lettres désignent les teintes.

On fait des vermillonnettes d'après un grand nombre de formules de qualité variable, comme par exemple : 200 livres de mine orange, 200 livres de baryte, 25 livres de kaolin, 25 livres d'oxyde de zinc, 15 livres d'éosine et 15 livres de mordant (pour fixer les couleurs). On obtient le mordant en mélangeant 200 livres de litharge, 250 livres d'acide muriatique et 200 livres de sulfate de baryte.

Les vermillonnettes, ainsi que les autres couleurs, varient suivant l'altération apportée aux couleurs chimiquement pures.

Les couleurs pour la carrosserie sont broyées au Japon et toutes les couleurs sont importées.

Les meilleures seules conviennent aux besoins de cette industrie. Les jaunes et les verts peuvent être exceptés des couleurs importées.

La consommation de peinture nécessité par l'outillage des grands établissements agricoles est considérable. Un exemple d'un marché passé pour un an le démontrera suffisamment.

50 tonnes de vermillonnette sèche à 9 pence la livre.

30 tonnes de vermillonnette sèche à 5 pence la livre.

30 tonnes de peinture pour impressions à 2 pence et demi la livre.

Il s'agissait de peindre en rouge, la couleur adoptée par la plupart des constructeurs de machines agricoles.

Il y a dans l'Illinois, le Wisconsin, l'Ohio et le territoire de New-York de très gros fabricants qui emploient jusqu'à 50 tonnes de vermillonnette.

Si l'on considère la petite quantité nécessaire pour une seule machine, on pourra se faire une idée du nombre considérable de tonnes qui se fabriquent et se répartissent dans le monde entier.

Les chariots viennent ensuite sur la liste des machines agricoles qu'on construit le plus ; ils sont, pour la plupart, peints en vert.

Nota. Nous avons reçu, sous enveloppe, séparées en même temps que le rapport ci-dessus une collection de cartes d'échantillons spécimen, ainsi que des échantillons de peinture, à savoir : *a*) des échantillons de couleurs anglaises, allemandes et françaises, importées ; *b*) des échantillons de couleurs chimiques américaines ; *c*) des échantillons de couleurs minérales américaines ; *d*) des échantillons de couleurs blanches américaines.

On peut voir tous les produits énumérés ci-dessus au ministère du Commerce, section des informations commerciales, 50, Parliament Street, S. W. tous les jours de 10 heures du matin à 5 heures du soir.



RENDEMENT DE PÉTROLE

A BAKOU PENDANT LES ANNÉES 1899 et 1900.

(*V. S. Cons. Reps.*, mai 1901).

	1899	1900
	Millions de galons	Millions de galons
Eclairage	516	617
Graissage	57	67
Résidu	1 224	1 318
Brut	121	195
Total	1 919	2 198

L'INDUSTRIE DU PÉTROLE EN RUSSIE

(*V. S. Const. Reps.*, mai 1901.)

Actuellement le principal objet de cette industrie est le résidu de pétrole comme combustible ; plus le pétrole brut est lourd, plus son prix est élevé.

Le pétrole brut de Bibi-Eibat renferme de la benzine et un peu plus d'huile d'éclairage que le pétrole brut des autres districts, mais aussi moins de résidu ; c'est pourquoi il vaut actuellement de trois quarts à un demi-kopeck de moins par poud que le pétrole brut des autres champs. Dans les autres districts se trouve un pétrole brut qui rapporte un kopeck de plus par poud que l'huile ordinaire, parce qu'il est assez lourd pour être vendu comme combustible sans qu'on soit obligé de le passer aux cornues de distillation pour éliminer l'huile d'éclairage.

Raffinage. — Les résultats du raffinage de 1899 ont montré très clairement que le principal but de fabrication du raffineur s'était modifié et était passé du résidu de pétrole, au commencement de l'année, à l'huile d'éclairage dans les quatre derniers mois : le rendement du pétrole brut était, en effet, de 24,8 % de pétrole raffiné et 56,59 % de résidu de pétrole pour les huit premiers mois ; tandis qu'il était de 31,78 % pour le pétrole raffiné et 48,35 % de résidu de pétrole pendant les quatre derniers.

C'est jusqu'à un certain point le contraire qui s'est passé en 1900 ; en effet, pendant les trois premiers mois de l'année, le rendement a été 29,17 % de pétrole raffiné et 52,5 % de résidu de pétrole, tandis que la moyenne de l'année a été 25,52 % de pétrole raffiné et 57,08 % de résidu de pétrole contre une moyenne de 26,48 % de pétrole raffiné et 54,75 % de résidu de pétrole pour l'année précédente.

Ce changement était naturellement dû à l'abaissement de prix du pétrole raffiné.

Un comité de l'industrie du pétrole a fait l'année dernière une enquête très approfondie sur la situation des districts ruraux en Russie, dans le but de se former une idée bien nette des possibilités d'accroître la consommation du pays en huile raffinée, d'après la presse, ce comité a fait les plus effrayantes découvertes quant à la pauvreté des paysans sous le rapport de l'éclairage.

Le rapport de ce comité a fait sensation pendant quelque temps, mais je n'ai pu m'en procurer une copie. Il en ressortait surtout qu'il n'y avait pas, en réalité, de consommation de pétrole raffiné en Russie ; que le prix était inabordable pour toute la population, à l'exception des villes desservies par le chemin de fer.

Ceci est confirmé par la faible consommation par tête d'habitant.

L'abolition des droits de 60 kopecks par poud (30,91 cents pour 36,112 livres) amènerait sans doute un grand changement. Si cette taxe était abolie, la Russie, avec son immense population et ses longs hivers de jours courts, consommerait facilement plus de pétrole raffiné que n'importe quel territoire actuellement connu ne pourrait lui en fournir.

Résidu de pétrole. — On ne prévoit pas cette année une demande plus grande de résidu de pétrole, à cause de l'accroissement de production anticipé de charbon dans les mines avec lesquelles le résidu de pétrole est entré en concurrence.

Les propriétaires miniers ont tenu à Kharkof, l'année dernière en automne, une réunion dans laquelle il a été décidé qu'on doublerait à peu près le rendement de 1900 cette année-là.

Si la production de charbon s'accroît notablement, le charbon et le résidu de pétrole seront tous deux meilleur marché, avec une diminution pour la demande de ce dernier.

Le 1er janvier 1901, il y avait en magasin à Bakou environ 61 000 000 pouds (365 000 000 gall) de résidu de pétrole et d'après la proportion naturelle du rendement par rapport à la production du pétrole brut, ce stock atteindra probablement 130 000 000 pouds (650 000 000 gallons) au 1er avril (à l'ouverture de la navigation sur le Volga).

Sans qu'on puisse envisager la possibilité de voir la demande atteindre 260 000 000 pouds (1 300 000 000 gallons) pour l'année ; on commencera la saison avec la moitié de la quantité nécessaire en magasin ; et même, sans accroissement de production pour le pétrole brut, on produira probablement 30 000 000 pouds (150 000 000 gallons) de résidu de pétrole par mois, de sorte qu'il est très probable qu'avant que la saison de navigation soit bien avancée, on aura pourvu à la demande de toute l'année. S'il en est ainsi, on ne pourra que s'attendre à un grand abaissement des prix, non seulement pour le résidu du pétrole, mais aussi pour le pétrole brut.

LA FABRICATION DU BEURRE DE COCO A MANNHEIM

(*U. S. Cons. Reps.*, mai 1901, 63.)

La fabrication du beurre de coco est une industrie d'une certaine importance dans cette ville.

L'usine de Mannheim est, paraît-il, la seule vaste en Allemagne ; elle a un rendement d'environ 10 tonnes de beurre par jour.

L'affaire a été montée en 1886 et elle a depuis progressé régulièrement. Le produit est vendu sous le nom de « Palmin » (marque de fabrique déposée) ou beurre de coco. On le fabrique avec les amandes des noix de coco et on l'emploie en cuisine comme succédané du beurre et du lard. Le produit vendu est généralement blanc, presque sans saveur, fond à environ 80° F. et a à peu près la consistance du suif de mouton ou de bœuf.

Selon le désir des consommateurs, des boulangers ou des confiseurs, par exemple, on colore le produit pour lui donner l'aspect du beurre ordinaire. Quand il est destiné aux marchands, la loi interdit de le colorer. On prétend que ce produit ne rancit pas facilement et qu'on peut le conserver 3 à 4 mois dans un endroit frais.

Le beurre de coco se vend généralement en petits paquets carrés enveloppés de papier parcheminé. On en vend une petite quantité en boîtes de fer blanc.

Quand on les expédie pendant les chaleurs, ces vases sont hermétiquement scellés. Le produit est vendu à un prix unique dans toute l'Allemagne, à savoir 16 cents la livre environ, soit à peu près la moitié du prix du beurre ordinaire.

Il y a dans cette ville environ 50 épiciers qui vendent cet article en petite quantité.

L'amande de la noix de coco est importée en morceaux très secs qui forment le coprah du commerce. Elle est soumise à différents procédés de raffinage au moyen desquels tous les acides libres et les autres substances sont éliminés, de façon à ce qu'il ne reste que le beurre végétal. Pendant les dernières phases de la fabrication, le produit ressemble à du beurre ordinaire fraîchement baratté. On le place dans des machines analogues aux séparateurs employés dans les crêmeries, dans lesquelles l'eau et les autres substances étrangères sont séparées au moyen de la force centrifuge. Dans la fabrication du beurre de coco on obtient un sous-produit formé d'acides libres et d'autres substances, qu'on vend aux fabricants de savon.

CONSOMMATION DE SCORIE BASIQUE

(*Eng. and. Mining. J.*, 11 mai 1901).

Parmi les différentes substances connues sous le nom d'engrais chimiques ou engrais artificiels, aucune n'a gagné si vite la faveur des fermiers que la scorie basique dans ces dernières années. En 1880, la production de cette scorie dans le Grand-Duché de Luxembourg et en Allemagne n'était que de 4 326 tonnes ; en 1890, elle a été de 358 320 tonnes et en 1899 elle s'est élevée à 953 570 tonnes.

La production de scorie basique en Europe dépasse maintenant 1 900 000 tonnes annuellement.

L'année la plus rapprochée, dont on ait pu se procurer la statistique complète pour la production et la consommation de scorie basique, est l'année 1899 ; on la doit à M. Grandeau qui en a donné les résultats dans le *Journal d'Agriculture pratique*.

Les pays qui consomment le plus annuellement sont : l'Allemagne, 895 500 tonnes ; la France 170 000 tonnes ; la Grande-Bretagne, 128 000 tonnes ; l'Autriche-Hongrie, 92 000 tonnes la Belgique, 131 000 tonnes et l'Autriche-Hongrie, 63 000 tonnes.

La Grande-Bretagne est le seul pays d'Europe où la production dépasse de beaucoup la consommation ; plus de la moitié de la production totale a été exportée dans différents pays, entre autres l'Allemagne qui a pris 34 000 tonnes et la France, 30 000 tonnes.

En Allemagne, la moitié à peu près de l'acide phosphorique est employée comme engrais sous forme de scorie basique.

LES MINÉRAUX DE L'OURAL

(*U. S. Cons. Reps.*, mai 1901).

Il existe trois établissements qui ont produit, en 1891, 174 000 pouds (2 800 tonnes) de cuivre, mais qui ont fonctionné d'une manière irrégulière pendant ces deux dernières années où elles n'ont produit que 230 000 pouds.

Les gisements de platine de l'Oural sont les seules mines exploitées avec succès ; elles fournissent 96 % de la consommation du monde.

Le territoire le plus important appartient à un syndicat français qui l'exploite ; mais les paysans possèdent encore quelques mines particulières qu'ils exploitent d'après les anciennes méthodes. Ces mines ont produit 258 pouds (9 317 livres) en 1891 et 332 pouds (11 989 pounds) en 1900, mais le prix s'est élevé de 8 000 à 14 000 roubles pendant les dernières années.

Le sel est une des productions de l'Oural depuis le XVIe siècle ; on le retire au moyen de puits et on l'évapore ; la saumure a une concentration de 12° à 20° Baumé.

Le rendement a passé de 15 000 000 à 20 000 000 de pouds (540 000 000 à 720 000 000 de livres) en 1900.

Il y a des gisements considérables de manganèse dans l'Oural, de même que dans le sud de la Russie et l'on crée des exploitations pour préparer le minerai en vue du marché.

L'INDUSTRIE DU SUCRE DE BETTERAVE AUX ÉTATS-UNIS

(*Dipl. et Com. Reports*, février 1901.)

Les statistiques ont démontré que les Etats-Unis consomment plus de sucre que les autres pays, soit un quart à peu près de la production du monde.

Les conditions du sol, du climat et d'autres avantages, rendent la culture de la betterave et l'extraction du sucre aussi productives aux Etats-Unis, et particulièrement dans le Colorado, le Nébraska et l'Illinois, que dans n'importe quel pays d'Europe ou d'Asie.

On a créé une fabrique à Colorado, et les frais d'installation se sont élevés à 200 000 livres.

Lorsque cette usine sera en pleine exploitation, elle pourra traiter par jour 1 000 tonnes de betteraves, qu'elle convertira en 100 tonnes de sucre raffiné.

La proportion des betteraves qui arrivent à maturité est élevée, et descend rarement au-dessous de 15 % ; on prend pour base 12 %, et le prix est augmenté et réduit par chaque pour cent, au-dessus ou au-dessous de ce chiffre.

On considère comme satisfaisant, un rendement de 10 tonnes de betteraves par acre ; ce rendement atteint cependant quelquefois 20 tonnes par acre.

On estime que, pour couvrir tous les frais, la mise de fonds nécessitée par un acre de betteraves est de 7 livres, 6 schillings, 10 pences.

La compagnie sucrière emploie, dans chaque district producteur de betterave, un expert qui reste avec les fermiers pendant toute la saison, leur donne des conseils sur la meilleure manière de cultiver le sol et d'y faire pousser les betteraves, et cela, sans qu'il en coûte rien au fermier.



PRODUCTION DU CUIVRE
DANS LE MONDE

(*Eng. and Mining J.* 4 mai 1901).

Pendant un certain nombre d'années, MM. Henri R. Merton et Cie, de Londres, ont réuni les statistiques de la production du cuivre et les résultats qu'ils indiquent sont généralement très exacts.

Nous donnons ci-dessous la production de cuivre pour l'année 1900, en prenant les chiffres de MM. Merton et Cie pour les pays autres que les Etats-Unis.

Nous indiquons la statistique de production des Etats-Unis telle qu'elle a été donnée dans le journal « The Mineral Industry ».

Les chiffres représentent des tonnes de 2 240 livres.

	1899	1900	Variations
République Argentine	65	75	Acc. 10
Australie	20 750	23 000	Acc. 2 250
Autriche	915	865	Dim. 50
Bolivie	2 500	2 100	Dim. 400
Canada	6 730	8 500	Acc. 1 770
Chili	25 000	25 700	Acc. 700
Cap de Bonne-Espérance	6 490	6 720	Acc. 230
Angleterre	635	650	Acc. 15
Allemagne	23 460	20 410	Dim 3 050
Hongrie	590	490	Dim. 100
Italie	2 965	3 000	Acc. 65
Japon	28 310	27 840	Dim. 470
Mexique	19 335	22 050	Acc. 2 715
Terre-Neuve	2 700	1 900	Dim. 800
Norvège	3 610	3 935	Acc. 325
Pérou	5 165	8 220	Acc. 3 055
Russie	7 210	8 000	Acc. 790
Suède	520	450	Dim. 70
Espagne et Portugal	52 168	55 872	Acc. 704
Turquie	920	520	Dim. 500
Total	210 038	217 297	Acc. 7 259
Etats-Unis	259 517	268 887	Acc 9 370
Total	469 555	486 184	Acc. 16 629

On verra que les pays qui accusent un accroissement de production considérable sont l'Australie, le Canada, le Mexique et le Pérou. La seule baisse de production sérieuse a été en Allemagne. Les autres variations sont peu importantes.

En Allemagne jusqu'ici, la majeure partie de la production — 18 390 tonnes — venait des mines de Mansfeld dont le rendement a baissé de 2 395 tonnes.

Au Mexique, la mine de Boclo est portée pour 11 050 tonnes, un peu plus de la moitié de la production totale.

En Espagne, la Compagnie du Rio-Tinto accuse une augmentation, tandis que Tharsis a considérablement baissé.



LA PIERRE DE CONSTRUCTION
ARTIFICIELLE EN ALLEMAGNE

(*U. S. Cons. Reps.*, mai 1901, 61).

La fabrication de cette pierre prend en Allemagne des proportions considérables et des usines s'élèvent de tous côtés.

Voici un aperçu du meilleur et du plus simple système connu jusqu'ici pour la production de cette pierre. Le procédé offre une garantie absolue de qualité supérieure.

La chaux hydraulique, de même que la chaux grasse, peut être employée ; cependant la chaux hydraulique est préférée si les prix sont abordables.

Parmi les différentes espèces de sable, la plus propre est la plus convenable, mais la présence d'un peu d'argile ne présente pas d'inconvénient.

En réalité, on peut dire que toutes les sortes de sable qui conviennent à la construction ou à la préparation du mortier peuvent être employées. Les proportions sont de 4 à 6 parties de chaux pour 94 à 96 parties de sable.

Après avoir pulvérisé la chaux dans un moulin à boulets, les deux substances sont mesurées mécaniquement, puis bien mélangées à la machine. Ce mélange est ensuite comprimé en forme de pierres qu'on empile sur des chariots plats et qu'on introduit dans une chaudière cylindrique. La chaudière est ensuite close hermétiquement et la vapeur réglée à 8-9 atmosphères. Au bout de dix heures environ, l'opération du durcissement est terminée et les pierres sont prêtes à servir.

On explique le durcissement des pierres dans le chaudron de la manière suivante :

L'action de la vapeur à haute pression sur les pierres fraîchement comprimées, jointe à celle des hydrates de chaux sur l'acide silicique du sable, détermine la formation de silicates de chaux qui sont la pierre de touche reconnue dans le procédé de durcissement. Le temps nécessaire au durcissement dépend de la quantité et de la nature de l'acide silicique du sable.

La création d'une fabrique de pierres en Allemagne pouvant produire 12 000 pierres par jour, y compris les bâtiments, reviendrait environ à 16 000 dollars, et à 25 000 dollars pour une production de 25 000 pierres par jour.

Pour fabriquer 1 000 pierres de 250 × 120 × 65 millimètres, il faut, en plus du sable, un mortier, 450 livres de chaux, 200 livres de charbon et pour 10 cents environ de graisse et d'huile.

Avec le même matériel, on peut produire aussi des pierres taillées et des pierres de fantaisie qui atteignent des prix plus élevés. La pierre fabriquée en Allemagne avec de la chaux ordinaire et du grès se vend de 5 à 9 dollars le 1 000 et suit les prix de la brique dans les différents districts. Le prix de revient net pour 1 000 pierres varie entre 2,25 doll. et 3 dollars, mais ne dépasse pas ce dernier chiffre.

Les avantages principaux que présente la fabrica-

tion de la pierre de construction en chaux et grès sur celle en terre à brique sont les suivants :

1° Le prix de revient de la fabrication est beaucoup moins élevé ;

2° Avec une moindre dépense de premier établissement, on peut fabriquer un bien plus grand nombre de pierres ;

3° On peut fabriquer en toute saison et à toute heure;

4° La pierre présente une plus forte résistance à l'écrasement (environ 550 livres par centimètre carré) ;

5° On peut produire des pierres de couleur, taillées et des pierres de fantaisie ;

6° La pierre est plus lisse et a meilleur aspect ; elle ne se casse pas et n'occasionne pas de perte de ce fait ;

7° On n'a plus besoin de hangars et de fours comme dans la production de la terre à brique ; un espace de 65 pieds carrés est tout ce qu'il faut pour installer une fabrique de pierres en chaux et grès produisant 12 000 pierres par jour.

Un autre avantage de ce système est qu'on peut remplacer le sable par la scorie granulée des hauts fourneaux en employant un procédé de fabrication identique à celui qui existe pour la pierre en chaux et sable. Tous les résidus de grès et de pierre à bâtir qui renferment de l'acide silicique sont utilisables et donnent une bonne pierre.

MINÉRAL INATTAQUABLE PAR LES ACIDES A L'USAGE DES FABRICANTS DE PAPIER

(*Chambre du commerce*, avril 1901.)

Le journal de la Chambre du commerce de Constantinople attire notre attention sur une pierre qui, une fois écrasée, est supérieure à tous les produits chimiques employés dans la fabrication du papier. De nombreuses expériences ont démontré que cette pierre est inattaquable par les acides et ne contient pas un atome de fer ; ces deux qualités la rendent éminemment propre aux usages de l'industrie du papier.

On la trouve dans les carrières de Villers-le-Temple, en Belgique où, depuis quelque temps, elle est très appréciée. Elle est de texture compacte ; la silice et les silicates, dont elle est formée, ne peuvent être décomposés. L'examen microscopique a fait reconnaître une quantité considérable de mica. Cette pierre est d'un blanc grisâtre et d'une grande dureté.

Un bloc pesant exactement 2 782 kilogrammes, a été soumis à l'épreuve de l'eau froide, de l'eau chaude, de l'acide sulfurique, etc., et après avoir été séché au four, on a trouvé qu'il avait gardé le même poids, la même dureté et la même couleur qu'avant l'immersion.

Ce qui, en dehors de son extrême résistance, rend la pierre de Villers réellement précieuse et d'un usage pratique dans l'industrie, c'est que dans les carrières, on ne la rencontre pas en couches ou en petits blocs irréguliers, comme les pierres siliceuses en général, mais en masses de 20 à 25 centimètres d'épaisseur, et couvrant une surface de 12 mètres carrés.

Ces masses de pierre sont faciles à scier en plateaux et en dalles de grande dimension, dont on peut se servir pour les réservoirs, etc. Les différentes parties de ces blocs sont réunies au moyen d'un nouveau ciment breveté, qui consiste en pierre de Villers écrasée et mélangée avec une matière fusible inattaquable par les acides.



PRODUCTION MINÉRALE
EN ALLEMAGNE

(*Eng and Mining Journal*, 27 avril 1901.)

La production de charbon en Allemagne pour l'année 1900 est donnée par les rapports préliminaires du gouvernement, ainsi que l'indique le tableau suivant; les nombres sont en tonnes métriques :

	1899	1900	Variations	P. 100
Charbon . . .	101 639 753	109 271 726	Acc. 7 631 973	7,4
Charbon brun .	34 204 666	40 279 332	Acc. 6 074 666	17,5
Total . . .	135 844 419	149 551 058	Acc. 13 706 639	10,1

L'accroissement très considérable en charbon brun est dû à l'ouverture de nouvelles mines et à l'exploitation plus active des anciennes.

En dehors de la vente dans le pays même, il y a eu une demande considérable pour l'exportation en Autriche pendant la grève des mineurs de ce pays.

La production de minerais métalliques en Allemagne et dans le Luxembourg est indiquée comme suit en tonnes métriques :

	1899	1900	Variations	P. 100
Minerais de fer .	17 989 635	18 964 367	Acc. 974 732	5,4
Minerais de cuivre	733 619	774 775	Acc. 41 156	5,6
Minerais de zinc .	664 356	639 215	Dim. 25 141	3,8
Minerais de plomb	144 370	148 230	Dim. 3 860	2,7

Le rendement des produits minéraux d'importance secondaire a été, en tonnes métriques :

	1899	1900	Variations
Graphite	5 196	9 248	Acc. 4 052
Asphalte	74 770	89 685	Acc. 14 915
Pétrole	27 027	50 375	Acc. 23 348
Sel gemme	861 123	927 784	Acc. 66 661
Kainite	1 108 159	1 178 527	Acc. 70 360
Autres sels de potassium	1 384 972	1 874 346	Dim. 278
Sels de magnésie . . .	2 033	1 754	Acc. 49
Boracite	183	232	Dim. 969
Minerai d'or et d'argent	13 506	12 537	Acc. 9
Minerai d'étain.	72	81	Acc. 3 227
Minerais de cobalt, de nickel et de bismuth .	1 270	4 495	Dim. 7
Minerai d'urane et de tungstène	50	43	Dim. 2 126
Minerai de manganèse .	61 329	59 203	Acc. 546
Minerai d'arsenic . . .	3 834	4 380	Ac. 24 824
Pyrite	144 623	169 447	
Sulfate d'alumine et d'alun	533	350	Dim. 183

On verra qu'il y a accroissement pour presque tous les produits minéraux. Cet accroissement est particulièrement marqué pour le groupe des sels de potasse dont l'Allemagne détient le monopole.

PETITES NOUVELLES

Le cours et les manipulations du nouveau service d'analyse et de chimie appliquée à l'hygiène (2e année) commenceront le mardi 5 novembre à l'Institut Pasteur.

Ce cours s'adresse spécialement aux pharmaciens, médecins et chimistes industriels.

Il peut donner lieu à un certificat.

Pour les conditions s'adresser 26, rue Dutot (service d'analyse).

Grande usine électrique en Angleterre.

En visitant Manchester, le Lord Mayor de Londres a placé la pierre angulaire de l'usine de la British Westinghouse Electric et Manufacturing Company. Cette usine, lorsqu'elle sera achevée, pourra employer 5 000 ouvriers et sera une des plus importantes entreprises industrielles en Angleterre. La compagnie a

acquis un terrain de 50 hectares et il s'y trouve à présent un réseau de rails d'une longueur d'à peu près 50 kilomètres, qui sert à la distribution des grandes masses de matériel de construction ; ce dernier comprend 15 000 tonnes d'acier et 300 000 mètres cubes de bois de construction.

3 000 ouvriers travaillent à l'achèvement de cette usine. L'atelier de machines aura des proportions formidables, sa longueur étant de 275 mètres et sa largeur de 130 mètres.

L'usine sera consacrée à la manufacture des appareils de force des types Westinghouse bien connus, y compris des dynamos, moteurs et machines à gaz.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE

NOVEMBRE 1901

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO D'OCTOBRE 1901

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

Contribution au traitement du tétanos; par M. F. Rostovtzev.

Asystolie hépatique; par le Dr A. Cipriani.

Physiologie pathologique :

Le Zona, nouvelles théories sur la nature et sa signification; par Seiffer. — Acholediani : Deux cas d'empoisonnement par le phénol.

Pathologie interne :

Publications nouvelles sur les maladies tropicales et sous-tropicales, revue générale; par E. Sobotta.

Gynécologie :

Sur les métrophlébites puerpérales; par B. A. Libow.

Pathologie externe :

Voskressensky : Contribution à la laparatomie sur plan incliné.

Thérapeutique :

Sur les injections sous-cutanées de quinine; par le Dr Bluemchen. — Teschemacher : Traitement du diabète sucré.

SOMMAIRE

DU

NUMERO DE NOVEMBRE 1901

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

Avis divers 162
Le Mica dans la province de Québec (Canada); par J. Obalski, ingénieur des mines du Gouvernement (Département de la colonisation et des mines) 163
- Pays producteurs de mica 163
- Usages 163
- Préparation du mica 164
- Prix et marché 165
- Production totale 166
- Production par Etats en 1899 166
- Importation aux Etats-Unis 166
- Etat détaillé d'importation 166
- Statistique 166

Les minéraux de l'Empire Ottoman; par H. R. Fastrow 167
Le graphite de Bavière comparé au graphite de Ceylan 169
Possibilité de production d'arsenic aux Etats-Unis 169
Bibliographie 170
Leitfaden der Wetterkunde, gemeinverständlich Bearbeitet; von Dr R. Börnstein, professor an der Königl. Landwirthschftalichen Hochschule zu Berlin 170
Traité de la teinture et de l'impression des matières colorantes artificielles. IVe partie : Matières colorantes azoïques. Nouvelles matières colorantes artificielles rouges; par Jos. Depierre . . . 170
Low-Temperature Research; at the Royal Institution of Great Britain 171
Traité de Microbiologie; par E. Duclaux, membre de l'Institut, Directeur de l'Institut Pasteur, Professeur à la Sorbonne et à l'Institut agronomique 171
Petites nouvelles 171
Système électrique du chemin de fer souterrain de New-York 171
Station œnologique de Bourgogne 171
Ouverture du XIe Congrès des Naturalistes et Médecins Russes à St-Pétersbourg 172
Annonces 170-176


MANUFACTURE DE CAOUTCHOUC
Michelin et Cie
Barbier & Daubrée 1832 - J.G. Bideau & Cie 1867
CLERMONT-FERRAND
Caoutchouc durci
Courroies de Transmission
NOTRE MAISON FABRIQUE SPÉCIALEMENT DEPUIS 1832
des Caoutchoucs de Première Qualité pour l'Industrie

LE MICA
DANS LA PROVINCE DE QUÉBEC (CANADA)

Par J. Obalski.

Ingénieur des mines du Gouvernement. (Département de la colonisation et des mines.)

Jusque vers l'année 1890, le mica n'était guère utilisé que pour les portes de poêles et pour quelques autres usages ; le mica blanc était le seul employé, la demande en étant d'ailleurs assez limitée. Les Etats-Unis se suffisaient largement avec les mines de North Carolina, du New Hampshire et du South Dakota, tandis qu'au Canada, une ou deux mines seulement étaient en opération. Dans la région de l'Ottawa, tout le mica coloré que l'on trouvait abondamment dans quelques mines de phosphate était considéré comme nuisible et jeté aux débris. Vers 1890, on commença à reconnaître ses bonnes qualités comme non-conducteur de l'électricité, et on l'employa dans la fabrication des dynamos. De ce moment date le développement de cette industrie, la demande de ce produit ayant décuplé en quelques années. On reconnut d'ailleurs que la couleur importait peu, et dans l'Ottawa, les anciens débris furent retravaillés, tandis que de nombreux gisements se découvrirent dans la même région. Plusieurs compagnies importantes furent organisées qui installèrent des machines à vapeurs et des ateliers de triage et de coupage, et des acheteurs venant des Etats-Unis vinrent établir leurs bureaux et magasins à Ottawa.

Au Canada, le mica blanc et ambré est abondant dans la formation Laurentienne des provinces de Québec et d'Ontario. On trouve aussi du mica blanc dans les Montagnes Rocheuses.

Les différentes variétés de mica peuvent se distinguer comme suit :

Muscovite. — Mica blanc potassique, présentant une couleur verte, brune ou rougeâtre, sous une certaine épaisseur.

Phlogopite. — Couleur jaune, ambré, mica magnésien.

Biotite. — Couleur noire, mica ferro-magnésien.

En outre on distingue au point de vue minéralogique :

Lépidomelane. — Mica ferro-potassique, vert ou noir.

Lépidolite. — Mica lithinien, couleur perlée, rose ou violette.

Criophyllite. — Mica lithinien, couleur verte.

Astrophyllite. — Mica titanique, rose, couleur d'or.

Au point de vue industriel, les variétés muscovite, phlogopite et biotite sont les plus abondantes et les seules exploitées pour les fins indiquées ci-dessus.

Pays producteurs de mica

Les Indes Anglaises fournissent à l'industrie de grandes quantités de muscovite qui, grâce au bas prix de la main-d'œuvre dans ces pays, peut rivaliser, avec le mica de nos régions. Dans le district de Hazaribagh, au Bengale, plus de 5 000 personnes sont employées à cette industrie (Minéral industry, 1898, 1899).

A Godfjeld, en Norvège, on trouve beaucoup de mica muscovite vert, mais en partie brisé.

Aux Etats-Unis, le mica muscovite vient principalement de New Hampsire, Caroline du Nord, South Dakota, New Mexico et quelques autres Etats ou Territoires de moindre importance au point de vue de leur production, tels que Idaho, Nevada, Wyoming, etc.

On en trouve aussi en Australie, en Russie et en Sibérie.

En Chine, vers la Baie Kiao-Chan, on mentionne des dépôts importants encore inexploités.

Dans la Province d'Ontario, on trouve dans une formation analogue à celle de Québec des dépôts importants de mica ambré qui ont été et sont encore exploités avec profit, le centre le plus important étant Sydenham (Reports of the Bureau of Mines, Ontario).

Dans la Colombie Anglaise il existe vers Tête Jaune Cache dans les Montagnes Rocheuses des dépôts de mica blanc qu'on dit importants (Rapport Mc Evoy, Ottawa Geological Survey, rapport sommaire, 1898, p. 80), mais le transport en paraît difficile.

Usages

Le mica en feuille est employé pour les usages suivants :

Le mica blanc sert pour garnir les portes de poêles, pour des cheminées de lampes, des abat-jour, pour des lunettes d'ouvriers travaillant le verre, le fer, etc., pour remplacer le verre dans les vaisseaux de guerre ou les édifices exposés aux détonations.

Le mica ambré est exclusivement employé dans l'industrie électrique, où il est considéré comme l'isolant le plus parfait.

Le pouvoir isolant du mica est supérieur à celui de tout autre matière susceptible d'être employée dans la construction des armatures, son principal avantage étant dû à sa structure qui permet de l'obtenir en feuilles aussi minces que nécessaires, et d'une uniformité d'épaisseur parfaite, possédant d'ailleurs une dureté suffisante pour empêcher une usure trop rapide sous l'action des brosses. De plus, les très hautes températures auxquelles les armatures sont soumises dans les circuits courts, ou par des défauts de construction, le laissent pratiquement inaltéré.

Les qualités demandées au mica, pour fins électriques, qu'elle qu'en soit d'ailleurs la couleur, sont donc la résistance à de très fortes températures et sa non-conductibilité électrique ; il doit aussi se cliver aisément, se rouler sans se briser, être élastique, non fissuré et ne pas présenter de taches ferrugineuses, ni trous, ni crevasses.

Pendant longtemps, la couleur paraissait influencer son usage, mais maintenant, on s'en préoccupe peu,

pourvu que le mica soit bien clivable, quoique la résistance isolante du mica paraisse être moindre pour les variétés foncées dont la coloration est due au fer.

Avec les débris, on prépare, pour l'industrie électrique, des plaques nommées micanite et micabeston qui sont formées par des feuilles très minces collées entre elles et comprimées ; on réduit ainsi à une faible épaisseur de 1/16 de pouce des plaques qu'on coupe ensuite de dimensions voulues.

Le mica pulvérisé est employé pour une foule d'usages ; pour les papiers à tapisserie, les décors de théâtre, les petits objets de marqueterie, poudre colorée, etc., etc., comme lubréfiant, pour les machines et dans les boîtes à graisse ; on le recommande comme matière absorbante dans la fabrication de la dynamite. De petites quantités de mica pulvérisé ont été préparées à la station de Buckingham.

Depuis quelques années, les débris de mica sont employés pour fabriquer des espèces de couvertures isolantes (laggings) pour les chaudières à vapeur, tuyaux de vapeur, etc., etc. Son usage paraît s'être grandement développé ; et la compagnie qui a créé cette industrie au Canada, *The Mica Boiler Covering Co., Ltd.*, Toronto, a jugé nécessaire d'établir des succursales à Montréal et à Londres (Angleterre). L'atelier de Montréal, qui est situé au n° 85, rue Sainte-Anne, emploie 50 ouvriers, et consomme au-delà de une tonne de mica brut par jour : il comporte une série de machines actionnées par la vapeur, et dont quelques-unes sont spécialement brévetées. Ces machines nettoient le mica, l'effeuillent et le gondolent, puis le distribuent à une autre série de machines où sont formées des espèces de matelas serrés dans les treillages en fil de fer.

Le principe de la non-conductibilité repose sur cette propriété du mica, et aussi sur l'air compris entre les feuilles de mica gondolé qui ne sont que faiblement comprimées. Le fait du gondolage du mica donne aussi aux matelas plus de consistance, en empêchant les feuilles de glisser.

La Compagnie a publié une petite brochure indinant des essais faits par des compagnies de chemins de fer et autres, ainsi que l'opinion de nombreux consommateurs, et des tables de comparaison avec les autres isolants. Les avantages suivants ont été constatés : — Propriété isolante bien établie. Durée du matériel employé. Facilités d'emploi et de remplacement. Absence de matière pouvant endommager les parties couvertes. Bas prix des couvertures ainsi préparées.

La Compagnie prépare des couvertures pour les chaudières fixes de steamer ou de locomotive de dimension 36 sur 8 pouces qui sont simplement serrées dans deux treillages en fil de fer galvanisé, et aussi des couvertures de tuyaux de 30 pouces de long pouvant couvrir des tuyaux depuis 1 pouce de diamètre. Ces couvertures de tuyaux sont recouvertes d'une enveloppe en toile qui se lace, une fois en place.

Pour les coudes elle fabrique aussi des modèles spéciaux, le mica étant mélangé à une matière agglomérante.

Ces couvertures isolantes sont employées par d nombreuses Compagnies de chemin de fer et autres, parmi lesquelles on peut citer le Canadian Pacific, le Grand-Tronc, l'Intercolonial, etc., etc.

D'après une communication de la Compagnie, un ordre a été reçu de l'Amirauté anglaise pour couvrir les chaudières, tuyaux, etc., du nouveau vaisseau de guerre « Drake », d'autres ordres ont aussi été reçus des compagnies de chemins de fer anglais, tels que le Great Eastern R. R., et le London et N. W. R. R.

La Compagnie a employé, en 1900, une quantité de 350 tonnes de débris de mica qui vaut de \$4 à \$5 la tonne sur les chars, le mica blanc et non cassant étant préféré.

Préparation du mica

Lorsque le mica blanc était le seul vendable, de même qu'au début de l'industrie du mica ambré, il était coupé en morceaux de forme rectangulaire, préparé en paquets d'une livre, et mis en boîtes pour l'expédition ; plus tard, la forme rectangulaire n'étant pas indispensable pour le marché, et pour utiliser la plus grande sur face possible, les parties défectueuses ou brisées furent seules coupées. Dans les deux cas, le travail se faisait avec un couteau ou ciseau fixe dont l'ouvrier manœuvrait le manche d'une main gauche, tandis qu'il poussait les feuilles de mica de l'autre, en les appuyant sur un gabarit donnant les dimensions marchandes. Le mot *trimmed*, employé pour « préparé », étant en usage commun au Canada, nous nous en servirons à l'occasion. Plus tard, le gouvernement Américain, ayant placé un fort droit sur le mica coupé, la plus grande partie des expéditions se fit en mica *thumb trimmed*, c'est-à-dire, d'où on avait séparé, en les enlevant avec la main, toutes les parties défectueuses. C'est à cet état que s'expédie actuellement le mica de la région de l'Ottawa, et je vais donner succinctement les détails de sa préparation pour le marché :

Le mica est miné par les procédés ordinaires, en évitant cependant que les coups de mine ne le brisent ; les trous doivent donc être placés avec discernement et intelligence. Les blocs de mica sont alors sommairement séparés de la roche et envoyés à la surface où on rejette les parties absolument mauvaises, et le reste va à l'atelier sous la direction d'un contremaître qui doit avoir de l'expérience et un coup d'œil sûr pour juger sans délai des morceaux défectueux, des dimensions, de la classe, etc. Les blocs de mica sont séparés en morceaux maniables à la main qui sont placés sur les tables de triage où des femmes et des jeunes garçons les fendent en morceaux ne dépassant pas une épaisseur de 1/16 de pouce, avec l'aide d'un couteau non tranchant, le nettoient, enlèvent avec la main les parties défectueuses, et les jettent dans des boîtes à peu près d'après leurs dimensions ; le mica ainsi assorti est classé par le contremaître ou ses aides, puis placé dans des barils propres, dans lesquels il est serré par une presse à vis de façon à bien remplir le baril qui est

alors fermé, marqué et pesé. De tels barils contiennent de 350 à 400 livres de mica. Les opérations du triage sont de la plus haute importance, car les barils doivent renfermer exactement la qualité mentionnée, sous peine de perte pour le producteur, ou de refus de la marchandise par l'acheteur. Le contremaître est payé de $2 à $3 par jour, et les ouvriers de 30 à 60 cents, ou même $1, selon la rapidité et l'habileté de leur travail.

Les quantités triées par une bonne ouvrière varient beaucoup, suivant la dimension et la propreté du mica, mais on cite 60 à 80 livres par jour comme un bon travail pour du mica ordinaire. Un trieur peut classer environ 250 livres.

Les ouvriers sont payés à la journée, et quelquefois à la pièce, quoique ce dernier système ait beaucoup d'inconvénients.

Le classement se fait suivant la dimension du rectangle de bon mica qui peut être inséré dans un morceau sain, et dans les dimensions suivantes :

Les morceaux de	1 par 3 pouces	à 2 par 3 pouces,	qualité 1 × 3
»	2 » 3 »	2 » 4 »	» 2 × 3
»	2 » 4 »	3 » 5 »	» 2 × 4
»	3 » 5 »	4 » 6 »	» 3 × 5
»	4 » 6 »	5 » 8 »	» 4 × 6
»	5 » 8 et au-dessus		» 5 × 8
»	8 » 10 »		» 8 × 10

Quant à la proportion du mica marchand qui peut être obtenue d'un lot de mica brut, elle est très variable, suivant les mines, la qualité, les dimensions. Les chiffres donnés, s'appliquant à des cas spéciaux, cependant, je considère comme une bonne moyenne pour toute la région de l'Ottawa, une proportion de 1 pour 5 de mica en bloc *rough trimmed* obtenu du micat brut sortant de la mine. La proportion du mica marchand était de 1/5 de celui-ci représenterait en bloc 1/25 du mica brut.

Mica coupé. — On prépare maintenant très peu de mica coupé en rectangles, cependant, avant l'imposition des droits d'entrée aux Etats-Unis, une grande quantité de mica blanc et ambré était préparée de cette façon, le coupage se faisant à la main, à l'aide des ciseaux fixes qui, dans certains cas, étaient actionnés par des machines. La compagnie « Lake Girard System » a eu, pendant plusieurs années, à Ottawa, des ateliers considérables actionnés par des machines où on coupait ainsi le mica, et où on découpait à l'emporte-pièce les formes demandées par l'industrie électrique ; plus tard, on se contenta d'enlever au couteau toutes les parties inutiles (*knife trimmed*) pour en arriver presque exclusivement au système actuel (thum trimmed).

Prix et marché

Au début de cette industrie, le prix du mica blanc coupé était régularisé par des tables qui furent aussi plus tard appliquées au mica ambré coupé. Les Compagnies avaient ces tables imprimées, et faisant ensuite un double escompte qui en réduisait considérablement le montant.

Je donne ci-dessous un abrégé d'une de ces tables, datant de 1894, et représentant les prix par livre, les dimensions étant en pouces :

	3"	4"	5"	6"	7"	8"	9"	10"
1"	$ 0 70	$ 0 75	$ 1 25	$ 2 00	$ 4 00	$ 6 00	$ 8 00	$ 9 00
2	0 75	1 10	2 00	3 50	5 50	7 50	8 75	9 40
3	1 80	4 00	6 00	7 00	8 00	9 00	9 50	10 00
4	4 00	6 25	7 75	9 00	9 50	10 00	10 50	10 75
5	6 00	7 75	9 00	9 50	10 00	10 50	11 00	11 50
6	7 00	9 00	9 50	10 25	10 50	11 00	11 50	12 00
7	8 00	9 50	10 00	10 50	11 25	11 50	12 00	13 00
8	9 00	10 00	10 50	11 00	11 50	12 25	13 00	14 00

Sujet à un premier escompte de 70 % et à un autre de 10 % sur le montant ainsi réduit. Ces prix étaient d'ailleurs modifiés selon la qualité du mica et la quantité achetée ; l'expédition se faisait en boîtes. Plus tard, lorsque le mica ne fut plus coupé rectangulairement, mais seulement aux angles, puis trié à la main, on l'expédia en barils pesant de 350 à 400 livres. Le droit d'entrée aux Etats-Unis était uniformément de 35 % *ad valorem* d'après le tarif Mc Kinley. Le 24 juillet 1897 (tarif Dingley) il fut porté à 6 centins par livre de mica non préparé au couteau, et à 12 centins pour le mica coupé en plus de 20 % *ad valorem* ; l'expédition du mica coupé fut alors considérablement réduite, et il se trouva un moment où le petit mica de 1 par 3 qui était alors estimé à 5 centins la livre (thumb trimmed) fut ainsi soumis à un droit de 7 centins par livre. Pendant quelques années, il ne se fit donc guère de ventes pour cette qualité. Il y a deux ans, le prix du petit mica augmenta et atteignit un prix maximum de 15 entins au commencement de 1900, tandis que la demande pour le grand mica diminuait. A la fin de cette même année, les acheteurs ayant réduit les prix, les mines furent en partie arrêtées. On peut donner comme prix normal, pour ces dernières années, les chiffres suivants :

1 × 3.	5	à	10 cents
2 × 3.	15	à	20 »
2 × 4.	25	à	35 »
3 × 5.	60	à	75 »
4 × 6.	95	à	$ 1 15 »
5 × 8 et au-dessus	$ 1 50	à	1 60 »
8 × 10 »	1 75 et au-dessus.		

Ces prix sont pour le mica thumb trimmed, en barils, tels que mentionnés plus haut. Ottawa est le centre de l'industrie du mica, et on trouvera plus loin une liste des principaux producteurs, et aussi des commissionnaires achetant le mica de la Province de Québec et un peu d'Ontario. Il y a en outre, de nombreux petits mineurs qui vendent le mica, soit brut, soit préparé, aux compagnies plus importantes de leur

voisinage, ou aux commissionnaires d'Ottawa qui sont parfois eux-mêmes intéressés dans les entreprises minières.

Le principal marché pour le mica canadien a été jusqu'ici aux Etats-Unis, mais si l'on remarque qu'en 1900, il a importé en Angleterre seulement, pour une valeur de un million de dollars de mica, on comprend que nous ayons intérêt à rechercher ce marché.

Des essais comparatifs faits en Angleterre ont montré que pour les fins électriques, le bon mica ambré canadien est égal sinon supérieur au mica indien, à cause de sa flexibilité et de sa facilité à se cliver.

Comme le marché américain est pratiquement le seul que nous ayons encore il est intéressant de connaître les chiffres de production et d'importation aux Etats-Unis que je donne ci-dessous.

PRODUCTION TOTALE

1891	75 000 livres valant		$ 100 000
1892	75 000 »		100 000
1893	51 111 livres en feuilles et	156 tonnes de débris	88 929
1894	35 933 »	191 »	52 388
1895	44 325 »	148 »	55 831
1896	49 156 »	222 »	67 191
1897	82 676 »	740 »	95 226
1898	129 520 »	3 999 »	131 098
1899	108 070 »	1 505 »	101 065
1900	120 241 »	5 417 »	125 797

PRODUCTION PAR ÉTATS EN 1899

New Hampshire	16 113 livres en feuilles	165 tonnes de débris
New Mexico	5 500 »	123 »
North Carolina	85 707 »	737 »
South Dakota et Wyoming	1 250 »	480 »
	108 570	1 505

Les débris sont estimés à des valeurs variables allant de $8 à $20 la tonne.

IMPORTATION AUX ÉTATS-UNIS

1891	$ 95 242	1896	$ 169 085
1892	218 938	1897	192 402
1893	147 927	1898	150 082
1894	126 184	1899	275 984
1895	174 886	1900	319 560

ÉTAT DÉTAILLÉ D'IMPORTATION

	Non préparé probablement thumb trimmed		taillé	
1898	877 930 livres valant	$ 115 930	78 567 lbs. valant	$ 34 152
1899	1 709 839 »	233 446	67 293 »	42 538
1900	1 892 000 »	290 872	64 391 »	28 688

STATISTIQUES

Au sujet de l'exportation et de la production du mica, nous n'avons des chiffres de quelque valeur que depuis 3 ou 4 ans, et encore, sont-ils discutables. En effet, les sources d'informations sont les suivantes :

1° Les rapports annuels adressés au gouvernement de Québec donnent la production, mais ces chiffres comprennent aussi le mica vendu aux commissionnaires d'Ottawa et qui ne peut pas être livré de suite à la consommation.

2° Les tables de la navigation et du commerce donnant en bloc les quantités expédiées de Québec et d'Ontario par les mineurs et par les commissionnaires.

3° Les chiffres obtenus par les journaux, la commission géologique, les particuliers.

Je donne ci-dessous le résumé des chiffres pris dans les tableaux de la navigation et du commerce pour les années finissant les 30 juin de chaque année. Ces chiffres sont donnés depuis que l'article « Mica » paraît dans ces tableaux. Ils montrent l'exportation, y compris le mica d'Ontario :

1894-95

	livres	$
Mica naturel	435 389	16 976
Thumb trimmed	—	—
Knife trimmed	—	—
Taillé	304 083	25 918
Moulu	31 625	575
Total		47 469

1895-96

	livres	$
Mica naturel	268 415	21 858
Thumb trimmed	—	—
Knife trimmed	—	—
Taillé	285 065	33 656
Moulu	4 939	113
Total		55 627

1896-97

	livres	$
Mica naturel	37 604	3 009
Thumb trimmed	20 370	1 601
Knife trimmed	413 633	56 702
Taillé	1 478	1 253
Moulu	5 931	433
Total		61 998

1897-98

Mica naturel	118 603	3 336
Thumb trimmed	489 693	65 470
Knife trimmed	—	—
Taillé	1 040	708
Moulu	2 000	59
Total		69 572

1898-99

Mica naturel	93 155	11 885
Thumb trimmed	1 033 983	128 861
Knife trimmed	—	—
Taillé	59 067	7 493
Moulu	—	—
Total		148 239

1899-1900

Mica naturel	—	—
Thumb trimmed	767 648	99 308
Knife trimmed	311 104	37 024
Taillé	—	—
Moulu	601	20
Total		136 352

D'après les rapports fournis au département des mines et qui ont été contrôlés, surtout depuis 1898, nous pouvons donner les chiffres suivants de production par année de calendrier.

1898	275 tonnes valant	$ 81 000
1899	571 tonnes »	136 800
1900	485 tonnes »	163 600

Ces chiffres renferment une partie de mica brut.

Les expéditions des mines pour ces mêmes années ont été comme suit :

1898. . . . 550 000 livres valant. . . . $ 81 000

1899

	livres	$
1"/3"	284 036	18 926
2"/3"	136 054	19 146
2"/4"	179 113	32 721
3"/5"	37 284	16 720
4"/6"	17 937	10 908
5"/8" et au dessus	7 727	9 642
	662 211	108 663

1900

1"/3"	338 200	1 860
2"/3"	92 359	18 534
2"/4"	71 332	24 953
3"/5"	25 637	15 706
4"/6"	11 752	11 451
5"/8" et au-dessus	1 995	2 696
	541 285	105 200

La commission géologique d'Ottawa donne les chiffres de production suivante pour les Provinces de Québec et d'Ontario, mais la plus grande partie provient de Québec.

On peut classer les dépôts de mica connu dans la province de Québec en dépôts de mica blanc et de mica ambré. Un certain nombre ont été exploités, d'autres le sont actuellement.

1886	$ 29 008
1887	29 816
1888	30 207
1889	28 718
1890	68 074
1891	71 510
1892	104 745
1893	75 719
1894	45 581
1895	65 000
1896	50 000
1897	76 000
1898	118 375
1899	163 000
1900	166 000

Le nombre de points où le mica ambré a été trouvé est très grand, et certaines mines offrent un caractère de permanence, tandis que d'autres ont dû être abandonnées, quand tout le mica en vue a été enlevé. Les travaux les plus profonds ne dépassent guère 250 pieds et si l'on considère la grande étendue de territoire couverte par la formation apte à contenir ce mica, on peut prévoir un avenir assuré quant à la production. Je ne pense pas que d'autres pays soient plus favorisés au point de vue de la situation, des facilités de transport, de la main-d'œuvre, etc., pour rivaliser avec le Canada, et si aucune autre matière ne vient prendre la place du mica dans l'électricité, un bon avenir est réservé à cette industrie.

Notre marché principal est aux Etats-Unis, mais je crois que si notre mica était bien connu en Europe, et que nous ayions au Canada des acheteurs pour ces pays, nous y trouverions un marché avantageux.

LES

MINÉRAUX DE L'EMPIRE OTTOMAN

Par **H. R. Fastrow.**

(*Engineering and Mining journal*).

Quoique le sol de l'Empire Ottoman, en Asie Mineure aussi bien qu'en Macédoine et en Thessalie, possède une grande variété de minéraux, l'exploitation de la plupart des gisements est encore, pour ainsi dire, dans l'enfance. Les rivalités et les jalousies politiques, les moyens de transport défectueux, le manque de fonds et le défaut d'expérience technique sont les principaux facteurs qui ont constamment retardé l'exploitation des gisements de minerai en Turquie.

L'industrie minière est limitée à un nombre restreint de propriétés et l'exploitation se fait sur une petite échelle en partie pour le compte du gouvernement et en partie pour celui d'une clique de compagnies à forts capitaux dont les principaux actionnaires sont turcs.

A propos de la récente déclaration de pauvreté d'Abdul-Hamid, à l'occasion de la demande faite par le Gouvernement des Etats-Unis pour obtenir le règlement de l'indemnité des missions depuis si longtemps en retard, il est intéressant de noter les res-

sources que cet empire complexe, soit par bêtise, soit dans un but déterminé, tient en réserve pour un futur développement.

L'un des minéraux les plus importants de la Turquie, le minerai de chrome, existe en quantité plus considérable que dans n'importe quel autre pays du monde. On l'exploite actuellement dans le Daghardi, près de Kutahia, à Muhalitsch Gemlik, Smyrne, Makri et Adalia, dans la Turquie d'Europe, près de Salonique et dans la Provincc de Kassowo. Les plus productives de ces mines sont celles de Doghardi, dont le rendement annuel varie entre 12 000 et 15 000 tonnes et qui fournissent la majeure partie des exportations de minerai de chrome.

L'Allemagne, la Grande-Bretagne et les Etats-Unis achètent à peu près autant de minerai, tandis que la France en prend une quantité moindre.

On trouve le plomb argentifère dans les mines du gouvernement à Bulgar-Dagh (Taurus Cilicien) et dans celles de Balia, dans la province de la Brouse. Ces dernières ont été récemment pourvues d'un matériel moderne, elles appartiennent à une compagnie locale qui, grâce aux moyens mécaniques dont elle dispose, arrive à produire du minerai pur à 82 % de plomb. La proportion d'argent varie entre 1 1/4 et 4. Lidjessi, dans la province de Sivas, produit aussi du plomb argentifère en assez grande quantité. Les exportations de cette substance atteignent annuellement en Turquie de 15 000 à 20 000 tonnes de minerai de plomb argentifère et 7 000 tonnes de plomb renfermant une certaine proportion d'rrgent.

On trouve du minerai de zinc en assez grande quantité à Balia, mais la principale source de production est Karsasu, sur la Mer Noire.

On en rencontre aussi dans le voisinage de Smyrne. La production totale s'élève environ à 5 000 tonnes par an dont la majeure partie est expédiée en Belgique.

Un autre minéral exploité à Balia, le minerai de manganèse, est d'assez médiocre qualité.

Les gisements situés près de Rassandea (Salonique) sont plus importants quoique ces minerais ne renferment pas plus de 45 % de manganèse.

Le rendement des mines de Rassandea est évalué à 45 000 tonnes par an, tandis que les expéditions à l'étranger d'échantillons provenant des mines de Smyrne, Makri et de la Mer Noire varient entre 1 500 et 2 000 tonnes.

On trouve dans le vilayet de Hudavendikiar (Brousse) un autre minéral important, le minerai d'antimoine. Jusqu'ici on n'a exploité que les mines de Demir-Kapu dont la production annuelle est d'environ 200 tonnes par an.

Les gisements de minerai de cuivre près d'Arghan-Maden, dans le Taurus arménien, ont également une importance considérable ; ils produisent annuellement environ 1 500 tonnes de cuivre dont la majeure partie est exportée en Angleterre via Alexandrie. Le minerai est très riche. Les gisements situés près de Tokat et de Dedengatsch sont moins importants.

Deux autres produits ne rentrant pas précisément dans la catégorie des minerais turcs sont le borax et l'écume de mer. Le premier se trouve surtout à Sultan Tschair dans la province de Hudavendikiar, et est expédié en Angleterre, en France et en Allemagne via Panderma.

L'exportation totale s'élève environ à 18 000 tonnes par an. L'écume de mer, exploitée dans les mines d'Eskischehir, est expédiée en Autriche généralement par quantités variant entre 120 et 150 tonnes.

En dehors des minerais déjà mentionnés, l'arsenic est exploité près de Smyrne dans la proportion de 150 tonnes environ ; le soufre près de Salonique, l'asphalte dans l'Albanie, la Syrie et l'Euphrate donnent un rendement de 800 à 1 000 tonnes ; d'autre part, l'amiante, le minerai de fer, le nickel, l'étain, le bismuth et quelques autres matières premières se rencontrent par endroits en quantités variables, mais ne sont pas exploitées régulièrement.

Viennent enfin les gisements plus importants de marbre, de granit et de charbon. Les deux premiers de ces produits s'élèvent annuellement à 5 000 ou 6 000 tonnes. Le charbon existe en quantité considérable, particulièrement à la frontière septentrionale de l'Asie Mineure, mais l'exploitation n'en retire actuellement que de 360 000 à 400 000 tonnes. Les pierres lithographiques, le graphite et l'ozocérite peuvent aussi s'obtenir dans différents districts.

Il est possible que le principal obstacle au développement de l'industrie minière de l'empire ottoman réside dans les restrictions aussi nombreuses que compliquées que le gouvernement impose avant d'accorder le droit de propriété.

Par exemple, le droit d'exploiter une mine en Turquie est concédé par un « iradé » royal dont la demande doit être accompagnée d'une autre demande de permis ultérieur.

Dans sa requête, le soumissionnaire doit donner des garanties de responsabilité pour tous les dommages causés et fournir un répondant qui se porte garant que toutes les conditions imposées seront remplies.

Le droit de soumissionner est alors accordé pour une période qui n'excède pas deux années, tandis que la concession finale pour l'exploitation du chrome, du manganèse et autres minerais est accordée pour une période de 99 ans.

Toutes les mines sont obligées de payer un impôt foncier de 10 piastres par hectare. De plus, le gouvernement prélève 5 % sur l'exportation du plomb, du cuivre, de l'antimoine, du zinc, etc., et 1 % de droit d'exportation.

Les minerais de chrome et de manganèse et le borax payent un droit de 15 % et 1 % de droit d'exportation.

Sur tous les minerais provenant des mines de Balia, on accorde toutefois un rabais de 3 %.

Le postulant soumissionnaire a de plus le privilège d'exporter jusqu'à 100 tonnes de minerais ordinaires et d'expédier jusqu'à 2 000 tonnes de minerais de chrome et de manganèse, à titre d'échantillons sans

payer la taxe ; il lui faut, cependant, déposer en garantie de ses bonnes intentions le double de la taxe régulière qui lui est remboursé lorsque les minerais quittent le pays.

LE GRAPHITE DE BAVIÈRE COMPARÉ AU GRAPHITE DE CEYLAN

(*U. S. Cons. Reps.*, mai 1901).

Ce minéral est un des plus précieux produits de la Bavière qui en détient presque le monopole, puisque le seul concurrent redoutable pour la production du graphite naturel est l'île de Ceylan.

La production du graphite à Ceylan s'est pourtant abaissée de 30 000 à 12 000 ou 15 000 tonnes par an, ce qui a amené une grande augmentation de prix.

Le prix du graphite de Ceylan varie entre 250 et 375 dollars la tonne.

En Bavière, les gisements de graphite sont situés près de Passau ; ils sont inférieurs au graphite de Ceylan, car celui-ci est presque pur, tandis que le graphite de Passau renferme environ de 60 à 75 % de matière terreuse.

On peut toutefois arriver à le purifier au moyen d'un procédé très simple et peu coûteux ; le produit obtenu a la même valeur que le graphite de Ceylan.

Malheureusement, par suite des conditions locales, ce procédé est peu employé : en effet, les gisements sont répartis entre un certain nombre de propriétaires qui exploitent sur une petite échelle et au meilleur marché possible. Il en résulte une perte énorme de matière brute qu'on évalue à près de 90 %. Ce système d'exploitation aussi peu scientifique qu'imprévoyant amènera l'épuisement prématuré des gisements.

En 1898, il y avait, en Bavière, 49 exploitations de graphite qui employaient 216 hommes seulement et produisaient 4 593 tonnes de graphite d'une valeur de 97 915 dollars.

POSSIBILITÉ DE PRODUCTION D'ARSENIC AUX ETATS-UNIS

Engineering and Mining Journal.

Nous avons à plusieurs reprises appelé l'attention sur les conditions exceptionnellement favorables où se trouverait celui qui voudrait s'occuper de la préparation de l'arsenic et des composés arseniés dans ce pays.

Actuellement, la totalité de la consommation de ces substances provient de l'importation.

En 1899, l'importation de l'arsenic métallique, de l'acide arsénieux et des sulfures d'arsenic s'est élevée à 8 686 681 livres, évaluées à 370 347 livres sterling. Les statistiques d'importation ont accusé tous les ans une augmentation régulière pendant les dix dernières années.

L'arsenic métallique est employé en quantité considérable par les fabricants de balles qui en ont besoin pour donner au plomb la dureté voulue.

L'acide arsénieux s'emploie pour la fabrication des engrais daus lesquels il agit comme vermicide et il semble que, de ce côté, les circonstances soient favorables au développement de la consommatiou.

On emploie aussi l'arsenic en grande quantité pour la préparation du vert de Paris, du vert de Scheele et du vert de Schweinfurt, etc.

Les Etats-Unis possèdent largement toutes les matières premières nécessaires à la préparation de l'arsenic.

En dehors du minerai d'arsenic, du *mispickel* qu'on trouve en assez grande quantité aux Etats-Unis et en quantité considérable au Canada, il existe de nombreux sous-produits chimiques et métallurgiques riches en arsenic. Ainsi, dans la fabrication de l'acide sulfurique, il est de toute importance de purifier l'acide brut en éliminant l'arsenic qui existe presque toujours lorsque celui-ci a été préparé avec des pyrites. On effectue cette purification en précipitant l'arsenic à l'état de sulfure au moyen de l'hydrogène sulfuré.

La « Pennsylvania Salt Manufacturing Company ». dont les salines sont situées à Natrona, produit ainsi 150 tonnes de sulfure d'arsenic par an et la « Graselli Chemical Company », à Cleveland, en produit, dit-on, annuellement 140 tonnes. A Natrona et à Cleveland on enfouit ce produit dans le sol pour s'en débarrasser.

En ces temps de concurrence acharnée où la mise en œuvre de tous les sous-produits est essentielle pour le profit ultérieur d'une affaire, il semble que ce sous-produit pourrait être avantageusemunt employé pour la fabrication des composés commerciaux précieux.

Les fondeurs de plomb argenfifère produisent plus ou moins de speiss, composé complexe de fer et d'autres métaux dont le traitement est souvent ennuyeux.

C'est ainsi qu'en grillant un morceau de speiss à Leadville Colo, il y a quelque années, on se heurta à de sérieuses difficultés par suite des fumées intenses d'arsenic qui se dégageaient et empoisonnaient les ouvriers.

L'une des formes commerciales les plus importantes de l'arsenic est le vert de Paris, un acéto-arsénite de cuivre qu'on obtient généralement en ajoutant à une solution de sulfate de cuivre une quantité de carbonate de soude suffisante pour précipiter le quart du cuivre; on ajoute ensuite de l'acide acétique jusqu'à ce que le précipité soit dissous et on chauffe la solution jusqu'à ébullition : l'addition d'une solution d'arsénite de soude (qu'on prépare en dissolvant de l'acide arsénieux dans une solution de carbonate de soude) détermine un précipité de vert de Paris ; il ne reste plus qu'à filtrer, laver et sécher à basse température.

Comme un grand nombre de raffineurs de plomb argentifère produisent une quantité considérable de sulfate de cuivre et possèdent dans le speiss, qui doit

être grillé pour qu'on puisse récupérer son or et son argent, une source importante d'arsenic (utilisable sous forme d'acide arsénieux) la fabrication du vert de Paris serait probablement un terrain favorable pour les raffineurs de plomb argentifère.

La « Puget Sound Reduction Company » d'Everett Wash avait songé sérieusement, il y a quelques années, à installer une usine pour la fabrication de l'acide arsénieux ; mais pour des motifs qui sont restés inconnus du public, le projet fut abandonné.

Si l'on considère la consommation déjà si élevée de l'arsenic aux Etats-Unis et la possibilité séduisante de développer cette industrie, ainsi que les sources de matières premières qui existent sous une forme facilement utilisable, il n'est pas douteux que nous devrions pourvoir à notre propre consommation d'arsenic et de composés arseniés et cesser de les importer.

BIBLIOGRAPHIE

Leitfaden der Wetterkunde, gemeinverständlich Bearbeitet, von Dr R. Börnstein, Professor an der Königl. Landwirthschftalichen Hochschule Zu Berlin. Friedr. Vieweg et Sohn in Braunschweig, 5 marks. 1 vol. de 181 pages avec 51 figures dans le texte et 17 planches hors texte.

Cet ouvrage est indispensable à tous ceux qui s'intéressent à la météorologie, c'est-à-dire à la connaissance des phénomènes physiques de l'atmosphère. Ecrit d'une façon très claire et très intéressante, il passe en revue un des chapitres de la physique du globe qui a suscité tant de recherches, comme on peut s'en rendre compte en consultant l'index bibliographique.

La température, la pression barométrique, l'hygrométrie sont l'occasion pour l'auteur de nous décrire les appareils qui se rattachent à la mesure de ces constantes. Tous les phénomènes physiques qui se passent à la surface de la terre, pluie, vent, tourbillons, maximum et minimum de pression barométrique sont passés en revue. De nombreuses cartes géographiques, avec les courbes de dépressions qui y sont tracées, rendent très claires les descriptions. De très belles planches coloriées des cirrus, cumulus, nimbus et leurs variétés illustrent d'une façon très heureuse cet ouvrage.

Traité de la teinture et de l'impression des matières colorantes artificielles, IVe partie. **Matières colorantes azoïques.** Nouvelles matières colorantes artificielles rouges, par Jos. Depierre, 1 vol. de 515 pages, contenant 210 échantillons, tant imprimés que teints sur coton, laine, jute, soie, papier, cuir, soie artificielle, etc., 3 planches dans le texte, Paris. — Béranger, Editeur, 15, rue des Saints-Pères.

Ce quatrième volume qui paraît aujourd'hui et sera suivi d'un cinquième, est la suite du grand « Traité de la teinture et de l'impression des matières colorantes artificielles », que M. Depierre nous a donné.

Le premier volume était consacré aux couleurs d'aniline, le deuxième à l'alizarine artificielle et à ses dérivés, le troisième avait pour titre : « Le noir d'aniline, l'indigo, genre divers, Conversions ».

Depuis l'apparition de ce troisième volume, en 1893, on a pu suivre dans le *Moniteur scientifique* la série des colorants nouveaux qui ont vu le jour.

C'est pour réunir en deux volumes tout ce qu'aura produit la fin du XIXe siècle que M. Depierre a mis sa haute compétence au service de cette industrie si féconde des matières colorantes.

Le quatrième volume que nous annonçons aujourd'hui comprend l'étude et les modes d'emploi des

couleurs azoïques fixées directement sur la fibre ainsi que l'examen des nouvelles matières colorantes rouges parues jusqu'en 1901.

Ce volume se termine par une table générale des matières des quatre premiers volumes.

Low-Temperature Research, At the Royal Institution of Great Britain. London, 1893-1900. Essay by miss Agnes M. Clerke.

Cette brochure qui contient 3 planches photographiées, reproduisant les appareils ayant servi à la liquéfaction de l'hydrogène, donne un historique intéressant des travaux de Wroblewski qui le premier démontra à Cracovie, en 1884, la liquéfaction de l'hydrogène, puis des recherches du prof. Dewar sur la solidification de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'air. L'auteur nous entretient ensuite des nouveaux gaz, helium, néon, argon, krypton et xenon que l'on peut successivement retirer de l'air.

Traité de Microbiologie, par E. Duclaux, membre de l'Institut, Directeur de l'Institut Pasteur, professeur à la Sorbonne et à l'Institut agronomique. — Tome IV : *Fermentations variées des diverses substances ternaires*. 1 vol. grand in-8°, avec figures dans le texte (Masson et Cie, éditeurs) 15 fr.

Ce volume contient l'étude des fermentations des sucres, des amidons, des celluloses et des corps gras. Il passe en revue les principes des diverses industries de fermentation afférentes à ces matières (fermentation du lait, fermentation du pain, fermentation des vins, maladies des vins, vieillissement des vins, fermentation et maladies des boissons fermentées, étude de la crème et du beurre, etc.), et aborde le problème de la formation de la houille. Il fait suite au volume sur la fermentation alcoolique des sucres et précède celui qui sera consacré à l'étude des fermentations des matières albuminoïdes.

PETITES NOUVELLES

Système électrique du chemin de fer souterrain de New-York.

La Compagnie Vestinghouse vient de recevoir l'ordre pour l'installation électrique du nouveau chemin de fer souterrain de New-York, s'élevant à environ 6 250 000 francs. Cette commande comprend des génératrices, excitatrices, commutatrices et transformateurs et la force totale de l'installation commandée est de 150 000 chevaux.

Les travaux souterrains, la construction des tunnels, etc. sont à peu près accomplis. La longueur totale de cette ligne sera plus de 30 kilomètres et le nombre des stations sera 48.

Aujourd'hui qu'on discute partout la question du meilleur système électrique pour les chemins de fer souterrains, il est assez intéressant de suivre les démarches faites dans cette direction par le Rapid Transit Company de New-York sur le nouveau chemin de fer souterrain de cette ville

Bien qu'on emploiera un système d'alternateurs polyphasés pour la production de l'énergie nécessaire pour ce chemin de fer, on ne se servira point de système biphasé ou triphasé pour la traction. Le courant alternatif est transformé en courant continu pour l'alimentation de la ligne et les trains seront équipés d'après le système normal à courant continu à rail central.

Station œnologique de Bourgogne.

Après la ville de Beaune qui a offert 150 000 francs pour l'installation de ce grand établissement scientifique, le département de la Côte-d'Or vient de voter 45 000 francs, tandis qu'une souscription due à l'initiative privée a déjà recueilli près de 30 000 francs.

Il faut féliciter la Bourgogne de comprendre si bien le rôle de l'institution que le ministère de l'agriculture, toujours soucieux de la production vinicole, a créé dans cette région qui veut que sa station œnalogique soit à la hauteur de la réputation de ses vins.

— Le 2 Janvier 1902 (20 Décembre 1901 v. st.), aura lieu à St-Pétersbourg l'ouverture du XI Congrès des Naturalistes et des Médecins russes. Le comité exécutif est formé par le Président, M. le Prof. N. A. Menchoutkine, le Vice-Président, M. le Prof. A. A. Inostranzeff et les secrétaires : MM. les Prof. I. I. Borgmann et W. T. Chewiakoff. Le Congrès sera divisé en sections suivantes : Mathématique et Mécanique, Astronomie et Géodesie, Physique, Géographie physique, Chimie, Céologie et Minéralogie, Botanique, Zoologie, Anatomie et Physiologie, Géographie avec sub-section Statistique, Agronomie, Médecine scientifique et Hygiène. Le Congrès siègera du 2 au 12 Janvier 1902. Les séances générales auront lieu le 2, 8 et 12 Janvier, les séances des sections : le 3, 4, 5, 6, 9, 10, 11 Janvier.

Ceux qui désirent prendre part à la réunion, comme membres du Congrès, sont priés de vouloir bien envoyer au Comiié exécutif du Congrès (St-Pétersbourg, Université), avant le 15 Décembre, leurs adresses précises, ainsi que leurs cotisations (3 roubles) avec l'indication de la section choisie.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMERO DE NOVEMBRE 1901

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

Nouveau traitement du carcinome ; par le Prof. LŒFFLER.

La tuberculose humaine et la maladie perlée par le Prof. JORDAN.

L'érysipèle et les infections pyogènes ; par le Prof. JORDAN.

Physiologie :

GOMEZ OCANA : Influence des nerfs pneumogastriques sur le rythme et le travail cardiaque.

Pathologie interne :

L'appréciation de l'étendue et de la valeur des zones de matité thoracique ; par le Dr SAINT-PAUL.

Gynécologie :

HAÏDEMANN : Thromboses des veines utéro-ovariennes dans la période post-puerpérale.

Thérapeutique :

Physostigmine contre la parésie intestinale, par le Prof. MOORDEN.

Sociétés savantes :

Société de chirurgie, par le Dr M. PÉRAIRE.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DÉCEMBRE 1901

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

Avis divers 178
Culture de la vigne 179
Champagne 181
Saumur 181
Porto 181
Le Mercure en Toscane (Italie) 182
Pierre ponce 182
Production du cuivre aux Etats-Unis (Amérique) 182
Production de platine et de cuivre dans l'Oural (Russie) 183
Cuivre 183
Production de platine et de cuivre dans l'Oural (1891-1900) 183
La Production de charbon en Autriche 183
Industrie minière en Espagne 184
Argent 184
Mercure 184
Cuivre 184
Plomb 184
Zinc 184
Pyrites de fer 184
Minerais de manganèse 185
Le prix de revient du charbon en Europe 186
Annonces 184-190
Table alphabétique des matiéres contenues dans le *Mercure Scientifique* (année 1901) I
Table des auteurs II

CULTURE DE LA VIGNE

Journal of the Society of Arts (7 juin 1901).

Sir James Blyth a fait un rapport à la Chambre de commerce de Londres sur la culture de la vigne d'après les données fournies par l'Exposition de Paris, dans le but de bien préciser la ligne de conduite à suivre pour la production du vin dans les colonies de l'Empire britannique ; nous résumons ici les principaux points de ce rapport.

Si l'on considère qu'il n'existe pas moins de quinze cents variétés de vigne cultivées sur le territoire français, dont on peut tirer parti pour la production du vin, et que l'Australie a environ quinze fois la superficie de la France, on voit combien sont immenses les chances d'avenir du viticulteur dans ce continent qui, sous le rapport de l'étendue, du sol et des climats, peut, dit-on, rivaliser avec l'Europe.

A dire vrai, il n'y aurait rien de surprenant à ce qu'avant longtemps, on pût livrer à la consommation du public britannique de véritables vins coloniaux aussi bon marché qu'abondants et présentant, de plus, l'avantage d'avoir été produits par ceux de notre race.

Sir James Blyth, dans une autre partie du rapport, s'exprime ainsi : En appelant l'attention de nos viticulteurs et propriétaires coloniaux sur les enseignements qu'ils peuvent recevoir de la France et des autres pays quant au choix du sol, de la situation, du mode de culture, des mesures préventives à prendre contre les maladies de la vigne et les remèdes à y apporter, il est nécessaire de conseiller à nos colons de se garder de faire des essais trop considérables dans un seul district ou sur une grande étendue de pays, de manière à obtenir pour l'exportation de nombreuses espèces de vin, uniquement parce que la vigne y prospère.

Si nous regardons ce qui se passe en France, nous voyons qu'un vin particulier venant d'un certain territoire se fait, loin de son pays d'origine, une réputation distincte d'article générique.

En vérité, il est à peine nécessaire de donner ce conseil à certains de nos viticulteurs australiens qui l'ont déjà mis en pratique en offrant au public britannique, sous des noms donnés par eux, des vins auxquels ils n'ont pas jugé utile d'attacher des désignations vieillies sous lesquelles les vins du continent européen sont connus du consommateur.

En France, les vignobles sont aujourd'hui exploités à peu près selon les mêmes méthodes qui ont prévalu depuis des générations.

Dans certaines régions, celles qui produisent les vins les plus estimés, comme la Champagne, la houe et le travail à la main sont la règle ; tandis que, dans d'autres, on se sert de la charrue avec des bœufs ou des chevaux.

Depuis quelque temps on manifeste une légère préférence pour le cheval parce que c'est un ouvrier plus expéditif, quoique moins digne de confiance que le bœuf.

L'introduction de la vapeur et de l'électricité dans l'art de cultiver la terre pourra probablement modifier tout le système sur lequel repose l'exploitation des vignobles, de même qu'elle modifie certainement peu à peu tout le système d exploitation agricole.

Par suite de l'invasion du phylloxéra et des découvertes scientifiques qui en ont été la conséquence pour le prévenir ou l'exterminer, le travail dure maintenant toute l'année dans les vignobles. Les propriétaires actuels du Médoc font souvent la remarque qu'au temps de leurs pères on se contentait de tailler la vigne, de labourer la terre quatre fois par an et de cueillir le raisin à l'époque de la vendange, en laissant pour le reste agir la nature et les saisons. A présent, depuis le moment où le raisin est cueilli, il ne se passe pas un mois, à peine une semaine, sans qu'on applique quelque procédé pour la défense des racines, des tiges ou des feuilles.

Il faut espérer que les essais que nous tentons dans les colonies n'auront jamais à subir les épreuves par lesquelles ont passé les vignobles de l'ancien monde pendant la dernière moitié du siècle. Vers 1850, l'oïdium fit son apparition ; il détruisit virtuellement les vignobles de Madère et se répandit sur toute l'Europe.

C'est en 1861 que le phylloxéra fit sa première apparition. Ce ne fut qu'après 1875 que ses ravages s'étendirent sérieusement sur les vignobles. Il a fallu plus de 30 ans à la France pour avoir complètement raison du fléau. Les autres pays d'Europe atteints à leur tour par le phylloxéra, ont combattu et combattent encore ce pire ennemi de la vigne ; mais les enseignements puisés chez les voisins donnent aux viticulteurs actuels un réel avantage.

Sans énumérer tous les moyens employés pour traiter le sol d'une manière préventive ou curative, nous pouvons mentionner une importante et efficace méthode de reconstitution des vignobles. On a reconnu que dans la vigne sauvage d'Amérique, la racine, qui constitue la seule partie vulnérable au phylloxéra, était à l'abri de ses attaques. Des millions de ces plants américains ont été importés, implantés et cultivés en France ; on a greffé sur eux des scions de vigne française et on est arrivé — en dehors des autres mesures curatives — à conjurer le fléau. Les pertes du passé sont, dans une certaine mesure, un gain pour l'avenir.

Tous les viticulteurs ont maintenant à leur disposition des moyens de défense et de combat contre les ennemis de leurs vignobles. Les moyens à utiliser et la manière de les employer sont à la disposition de tous et on peut se les procurer en très peu de temps. On peut prédire en toute sûreté qu'il n'y aura jamais autant d'argent de perdu avant qu'on applique le remède à l'oïdium, au phylloxéra ou au mildiou.

Sur le nombre total des 15 843 expositions de vins et spiritueux, 11 928 venaient de la France et de ses colonies et 3 915 de toutes les autres parties du monde ; il n'est pas surprenant par conséquent que, tandis que ces 11 928 exposants obtenaient 4 005 récompenses, ceux des autres pays n'en obtenaient que 1 109,

quoi qu'il soit en même temps digne de remarque que presque la moitié des plus hautes récompenses — *Grand Prix* — à savoir 37 sur 79 aient été accordées à des compétiteurs étrangers. Les chiffres suivants démontreront que la France avec ses 4 326 000 acres (1 730 451 hectares) plantés en vignes, tient aisément la tête des principaux pays producteurs et montrent que sa production en 1900 a été environ la moitié de celle de l'Europe et a de beaucoup dépassé le tiers de celle du Globe.

La production de vin du monde en 1900 a été de 3 618 700 000 gallons sur lesquels la France a fourni 1 482 000 000 ; les possessions françaises (Algérie, Tunisie et Corse) 130 000 000 ; l'Italie, 583 0000 000 ; l'Espagne, 517 000 000 ; le Portugal, 139 000 000 ; Madère, les Açores et les Iles Canaries, 7 000 000 ; l'Allemagne, 80 000 000 ; l'Autriche et la Hongrie, 114 000 ; la Suisse, 35 000 000 ; la Roumanie, 92 000 000 ; la Bulgarie, 75 000 000 ; la Serbie, 27 000 000 ; la Russie, 53 000 000 ; la Grèce, 20 000 000 ; la Turquie et Chypre, 49 000 000 ; la Perse, 700 000 ; les Etats-Unis, 32 000 000 ; la Bolivie, le Brésil, le Mexique et, l'Uruguay, 15 000 000 ; la République Argentine 41 000 000 ; le Chili, 69 000 000 ; le Pérou, 49 000 000 ; les possessions Anglaises : Australie, 5 500 000 ; cap de Bonne Espérance, 3 500 000.

On trouvera que cette quantité de 1 482 000 000 de gallons que la France a produits l'an dernier est d'autant plus surprenante qu'il est acquis qu'il y a seulement 10 ans, la production de l'Italie et de l'Espagne était presque identique à celle de la France ; chaque pays produisant alors 600 000 000 de gallons par an et que pendant une des années comprises entre 1880 et 1890 l'Italie a tenu la première place pour la quantité, la France arrivant seconde.

Sur les 3 618 000 000 de gallons représentant la production du monde, 3 403 000 000 de gallons ont été presque tous produits par l'Europe et 206 000 000 de gallons par l'Amérique ; tandis que l'Empire Britannique, avec une superficie bien plus grande que celle de l'Europe et comprenant — comme nous l'avons dit — toutes les variétés de sol et de climat, n'est représenté que par une production d'environ 9 000 000 de gallons de vin en 1900, soit la quatre centième partie de la production totale.

L'importance de la production de l'année dernière, soit 1 482 000 000 de gallons, pourra mieux être appréciée si l'on se rappelle que si énorme que soit la consommation de bière (34 gallons par tête pour tous les hommes, femmes et enfants dans la Grande-Bretagne et l'Irlande) le chiffre de la consommation totale, soit 1 360 000 000 de gallons, a été dépassé de 122 000 000 de gallons de vin par la France en 1900.

Cette quantité lui suffira amplement pour toutes les exportations et, en outre, lui donnera pour ses propres besoins un surplus de vin au moins égal à la consommation annuelle de bière dans le Royaume-Uni.

Il est intéressant aussi de rappeler ce fait que, tandis que cette production considérable de vin est plus que suffisante à ses besoins courants, la France a dû souvent, autrefois, demander aux pays voisins, tels que l'Italie et l'Espagne, et aussi à ses possessions coloniales d'Algérie et de Tunisie et de Corse, le supplément qui était nécessaire à sa consommation normale.

La France est non seulement remarquable pour l'abondance de ses vins, mais ce qui est plus, elle tient la première place dans le monde entier pour de nombreuses variétés tout-à-fait distinctes de vins, tandis que la réputation de tous les autres pays n'est due qu'à une seule spécialité. Ainsi le Portugal, sur la liste d'honneur des vins, est célèbre par son Porto ; l'Espagne pour son Xérès ; l'île de Madère pour le vin de Madère ; la Sicile pour le Marsala ; l'Italie pour son Chianti ; l'Allemagne pour son vin du Rhin ; la Hongrie et notre colonie du Cap pour les vins délicieux connus sous les noms de Tokay et de Constance. Mais la France est également célèbre, non seulement chez nous, mais dans le monde entier par ses deux variétés de vin rouge : le Bourgogne et le Bordeaux ; ses deux variétés de vin blanc : le Chablis et le Sauterne ; ses deux variétés de vin mousseux : le Champagne et le Saumur ; tandis que pour les spiritueux personne ne peut lui disputer le droit à la première place pour son eau-de-vie de Cognac.

Ce sera probablement chose nouvelle pour beaucoup d'apprendre que le prix de revient initial des vins de consommation, pendant les années de récoltes abondantes, n'est pas loin — dans presque tous les pays d'Europe — d'égaler le prix de la bière dans le Royaume-Uni. Nous exceptons naturellement ceux qui sont rangés dans la catégorie des vins de luxe et les crus de certaines régions favorisées qui — en raison de leur qualité supérieure, de la demande du connaisseur ou même d'une mode passagère — atteignent une valeur adventice souvent hors de proportion avec leur valeur intrinsèque. Ces vins de luxe ne forment d'ailleurs qu'une très petite fraction de l'ensemble.

Ce n'est pas trop s'avancer que d'affirmer que dans le Royaume-Uni, le vin pourrait être livré à la consommation à un prix un peu plus élevé que celui de la bière, si seulement les droits étaient proportionnés au bon marché possible de cette boisson. La France a, de fait, adopté le système de traiter la bière et le vin comme des produits à taxer à peu près des mêmes droits. Ces deux boissons entrent dans l'enceinte de Paris qui a récemment abaissé son octroi, en payant une taxe purement nominale, en dehors de celle, légère, perçue par l'Etat.

A la fin des soixante premières années du siècle écoulé, la consommation de vin dans le Royaume-Uni était la même qu'au commencement, un peu supérieure à 7 000 000 de gallons. La grande réduction des droits après 1860 a eu pour effet de doubler la consommation qui — en 1870 — s'était élevée à 15 000 000 de gallons. Ce chiffre, malgré le grand accroissement de population et de richesse du Royaume-Uni, est resté sensiblement le même pendant 30 ans.

Le caractère peu satisfaisant et le principal argument touchant l'imprudence d'un accroissement de droits l'année dernière, ressortent clairement de ce fait que la consommation de vin dans le Royaume Uni, en 1900, a été de près de 1 000 000 de gallons inférieure à celle de l'année précédente de 1899.

Les mérites de la politique fiscale adoptée respectivement à ce sujet par la Grande-Bretagne et la France seront mis en lumière par les récentes paroles, prononcées par les Ministres des Finances des deux pays, que nous allons rapporter.

Dans son dernier discours à propos du budget en avril 1901, sir Michael Hicks-Beach, chancelier de l'Echiquier, qui avait élevé les droits sur le vin l'année précédente, a dit : « Je passe au vin ; c'est un « revenu tombé, on ne peut rien tirer du vin, absolu- « ment rien. »

Un mois plus tard, en mai 1901, M. Caillaux, Ministre des Finances en France, informait le cabinet que l'application de la loi nouvelle, qui avait réduit le droit sur les vins de consommation naturels en les plaçant sur le même pied que la bière, avait, « pen- « dant les 4 premiers mois de la présente année, « amené une augmentation de 50 % ; la consomma- « tion du vin blanc ayant largement remplacé celle « de l'absinthe ».

Champagne. — L'Exposition de Paris, où tous les principaux expéditeurs ont été représentés, nous a montré les différentes phases de la production du Champagne depuis la grappe jusqu'au gobelet.

On se tenait dans une construction entourée en apparence d'une forêt de ceps s'étendant au loin et sous le toit était réuni un microcosme résumant tous les procédés appliqués et les manipulations.

Nous pouvons dire ici que, non seulement le Champagne est destiné naturellement à rester sans rival, mais que la formation géologique au-dessous de la surface de la région de la Champagne comporte de vastes caves qu'il est facile de creuser dans la craie grise et qui forme un lieu de magasinage idéal pour le vin pendant les différentes opérations qui l'amèneront à l'état de perfection sur le marché. Dans les caves de Reims et d'Epernay, pour ne nommer que les deux principaux centres de commerce du Champagne, se trouvent nombre de millions de bouteilles toutes prêtes pour l'expédition et à certaines époques des millions de gallons dans des cuves.

Saumur. — Nous ne pouvons quitter la catégorie du Champagne sans parler d'une exposition de vins dont le commerce a pris récemment une grande extension ; à savoir le Saumur, un vin mousseux de réel mérite auquel il ne manque que certains caractères difficiles à définir pour atteindre la perfection dans la qualité. Dans les produits du commerce, c'est cette supériorité dans la qualité qu'on paie un prix hors de proportion avec la qualité réelle qui peut être discernée. Les progrès rapides du commerce du vin de Saumur doivent encourager nos colonies à s'engager dans l'industrie du vin mousseux.

Cependant nous pouvons dire que le Saumur n'aurait pu prendre rang parmi les variétés connues du monde, dans le commerce des vins mousseux français, si cette région n'avait pas possédé, même à un degré plus grand que la région de la Champagne, des magasins naturels très étendus et très commodes.

L'extraction souterraine de la pierre à chaux a laissé dans le district de Saumur, en Touraine, de vastes cavernes qu'on peut utiliser pour préparer et emmagasiner les millions de bouteilles de vin de Saumur qui sont actuellement consommées partout où la civilisation a pénétré.

Les facilités locales d'emmagasinage dans la Champagne et dans la région de Saumur ne doivent pas être perdues de vue par nos frères coloniaux s'ils veulent voir prospérer cette industrie.

Porto. — Le vin de Porto, tel que nous le connaissons en Angleterre, n'est pas un vin naturel dans le sens que nous donnons à ce terme. Le vin naturel du Douro est un gros vin rouge, moins fin, mais ayant plus de corps que le vrai Bordeaux et constitue la boisson ordinaire du pays lui-même sous le nom de Consumo ; c'est ce vin naturel qu'on exporte en grande quantité au Brésil. Il ne serait probablement pas populaire en Angleterre avec le choix de Bordeaux et de Bourgogne que nous avons, tandis qu'à l'état de Bordeaux auquel il arrive quand on arrête son développement normal, il convient en tous temps à notre climat en agissant comme stimulant. On en fait usage en petite quantité et non comme le vin ordinaire ou la bière.

Quoique bien des gens soient sous l'impression que les qualités distinctives du Porto et son aptitude à supporter de longs transports sont dues à des procédés scientifiques, celles-ci sont bien plus le résultat de ce que nous appelons le hasard qu'on ne le sait et qu'on ne l'imagine. Par exemple, pour si parfait que soit le procédé actuellement en usage pour la préparation du vin de Porto, il a été tout d'abord le résultat d'un simple accident ou d'une nécessité fortuite. Lorsque la guerre avec la France priva l'Angleterre de l'importation et de la jouissance de ses vins rouges, qui ne différaient probablement que peu de ceux qu'on expédie aujourd'hui, on chercha à les remplacer par les vins du Portugal, notre allié. Comme cependant les vins de ce pays — dans leur état naturel — n'auraient pu supporter le voyage, l'addition d'alcool remédia à leur manque de stabilité et donna de la force à ce vin qui manquait toutefois de cette douceur caractéristique qui le rend agréable au palais. Peu à peu on arriva à produire le vin de Porto tel que nous le connaissons ; on arrêta la fermentation assez tôt en conservant le sucre naturel et le résultat fut celui que nous avons mentionné. A vrai dire, presque tous les vins de conserve, Porto, Xérès, Madère et Marsala, doivent leur individualité à des essais fortuits faits dans le but de leur conserver leur qualité pendant les voyages pour le plus grand profit, à la fois, du producteur et du consommateur, si nous voulions seulement reconnaître que, par suite de l'addition d'eau-de-vie, ces vins ne sont plus de consommation courante.

Après avoir fait l'expérience de presque tous les

vins produits sur la surface du globe, je me permets d'affirmer que le Porto est un vin qui, jusqu'à l'heure actuelle, n'a pu être obtenu, même approximativement, loin de son pays d'origine, sur le Douro. Il y a bien plus de ressemblance dans les produits obtenus hors de France avec le Bordeaux, le Bourgogne, le Champagne et le Cognac qu'avec le véritable Porto. Par conséquent, l'honneur d'obtenir ce vin, jusqu'ici inimitable, peut encore être conquis par nos frères anglais des colonies, quoique l'Europe ait échoué dans cette entreprise.

LE MERCURE EN TOSCANE (ITALIE)

(*Foreign Office Annual Series*, nº 2637).

La production de mercure de Toscane pendant l'année écoulée a été considérable par suite des opérations de la « Societa del Monte Amiata », une compagnie qui s'est formée en 1897 pour exploiter une nouvelle découverte de cinabre à Abbadia san Salvatore dans la province de Grosseto. Il n'existe que 2 autres mines en Italie, toutes deux situées dans la province de Grosseto : la mine bien connue de la maison Rosselli à Siele et la mine de Schwarzenberg à Cornacchio ; ces deux mines ont donné leur rendement normal en 1900.

Le mercure de Toscane est de qualité très pure et a — dans le pays — la réputation de valoir sous tous les rapports le mercure d'Almaden. Pourtant, sur le marché de Londres, le produit espagnol est préféré et réalise entre 2 shilling à 2 shillings 1/2 (la bouteille de 75 livres) de plus que le mercure de Toscane.

Si l'assertion des fabricants du pays est correcte, il ne semble pas qu'il y ait de raison valable à cette différence de prix. Lorsque cette industrie a commencé à prendre de l'extension en Toscane le manque d'expérience a sans doute laissé quelque chose à désirer dans la qualité du métal produit ; mais avec le temps les mines ont été pourvues des appareils mécaniques et métallurgiques les plus récents et elles ont l'avantage d'une surveillance technique des plus compétentes.

Peut-être la question qui se pose entre le mercure espagnol et le mercure toscan a-t-elle besoin d'être examinée de plus près sur le marché de Londres. Quoiqu'il en soit, environ 95 % du mercure de Toscane sont pris par la Grande-Bretagne. Le tableau suivant indique les exportations depuis 1891 :

Années	Quantités	Valeur
	Quintaux	Livres sterling
1891	10826	97968
1892	5115	45710
1893	4620	41789
1894	6605	58351
1895	4200	35800
1896	3046	28133
1897	4655	42516
1898	4811	43948
1899	4460	45496
1900	5016	56001
Moyenne 1891-99	5257	48846

PIERRE PONCE

(*The Engineering and Mining Journal.*)

Le journal allemand *Nachrichten für Handel und Industrie* contient d'intéressants détails au sujet de la production de pierre ponce en Italie. Celle-ci se trouve principalement dans l'île de Lipari, au nord-ouest de laquelle existe un gisement important de 1 à 4 mètres d'épaisseur, d'une étendue de 1 500 hectares et qui consiste en pierre ponce mélangée de cendres volcaniques légèrement cimentées.

Les gisements de pierre ponce sont exploités d'une façon très primitive au moyen de petites carrières. Elles sont au nombre de 200 à 220, mais la plupart sont exploitées seulement de mai à octobre et les deux tiers sont abandonnés pendant les mois d'hiver.

Pendant la période d'activité, environ 800 personnes, dont 100 femmes, sont employées dans les excavations.

En 1890, la production s'est élevée à 15 000 tonnes et n'a fait qu'augmenter depuis cette date. Le prix de revient de la pierre ponce varie entre 9 livres sterling et 34 livres sterling la tonne, mais certaines qualités très belles atteignent 360 livres sterling et même davantage, la tonne ; le prix moyen, cependant, est de 14 livres sterling à 29 livres sterling la tonne.

La pierre ponce produite est vendue aux marchands, qui l'assortissent selon la couleur, le poids et la dimension, et l'envoient à la ville de Lipari pour y être nettoyée et polie. Les morceaux de rebut et les morceaux cassés sont pulvérisés dans des moulins à la main. Il y a sur le marché 16 qualités et variétés reconnues de pierre ponce ; on emploie la plus belle qualité pour nettoyer et polir les travaux d'art et les autres qualités à des usages lithographiques, à la préparation du cuir, etc., etc

Environ 290 ouvriers, dont 120 femmes, sont employés dans les fabriques qui s'occupent de la préparation et du nettoyage de la pierre ponce en vue de la vente.

PRODUCTION DU CUIVRE AUX ÉTATS-UNIS (AMÉRIQUE)

(*Eng. and Mining. J.*, juin 15, 1901.)

	1899	1900
	Tonnes de 2 240 livres	Tonnes de 2 240 livres
Arizona	55 972	51 520
Californie	10 667	13 232
Colorado	4 739	3 494
Michigan	69 574	64 387
Montana	106 229	113 599
Utah	4 156	8 261
Etats de l'Est et du Sud	1 698	3 088
Autres états	2 227	5 596
Cuivre à l'état de sulfate	4 245	5 051
Total	259 517	268 228

Le tableau suivant indique la production, les importations, les exportations et la consommation approximative de cuivre aux États-Unis.

	1899	1900
	Tonnes de 2 240 livres	Tonnes de 2 240 livres
Même production que ci-dessus	259 517	268 228
Importation sous toutes formes	42 218	46 342
Total.	301 735	314 570
Exportation.	111 573	157 469
Consommation approximative	190 162	157 101

Ce qui frappe le plus dans ce tableau, c'est l'augmentation considérable des exportations. Pendant l'année 1900, les exportations étaient 58,7 % de la production totale des États-Unis, soit 50,1 % de la consommation générale, contre 43,0 et 37,0 % en 1899. Ceci doit être attribué à la demande extraordinaire de cuivre en Europe pendant la plus grande partie de l'année, tandis que la demande était plus faible aux États-Unis, surtout pendant la seconde moitié de l'année.

Les importations de cuivre enregistrées étaient de diverses formes, surtout le cuivre mat, le cuivre noir, le cuivre en lingots et autres produits envoyés aux États-Unis pour y être raffinés. Les importations provenaient en grande partie du Mexique et du Canada ; d'autres venaient aussi du Chili. Il y a eu des importations de la Tasmanie, la « Mount Lyell Company » ayant installé dans cette île le raffinage de son cuivre. Pendant une certaine période de l'année, il y a eu quelques expéditions faites de Londres dans le même but. Les avantages marqués que présentent les raffineries de cuivre américaines sont généralement reconnues à l'époque actuelle.

PRODUCTION DE PLATINE ET DE CUIVRE DANS L'OURAL (RUSSIE)

(*Foreign office misc.*, séries, nº 555.)

Platine. — En consultant le tableau, on verra que la production du platine reste stationnaire depuis plusieurs années, bien que l'Oural fournisse 96 % de la consommation du monde. Les prix sont remarquablement élevés et atteignent 2 livres 16 shillings l'once Troy contre 1 livre 12 shillings l'once Troy en 1895, alors que le prix de revient du métal varie entre 16 shillings et 1 livre 8 shillings l'once Troy. — La production de l'année dernière a été de 174 846 onces Troy, c'est-à-dire inférieure à celle de 1899, où elle a été de 191 172 onces Troy avec des prix plus bas. La cause est évidemment l'absence de nouvelles découvertes de ce métal dans l'Oural, où sa zone de répartition est très limitée. Jusqu'ici, le platine n'a été trouvé que sous la forme alluviale. L'entreprise pourrait développer l'exploitation de l'or et du platine dans l'Oural ; l'absence de voies ferrées n'a pas une importance considérable, car ces produits supportent bien le transport.

Les rapports sur l'activité des Compagnies pour l'exploitation d'or et de platine que des étrangers ont fondé dans l'Oural, présentent, pour la plupart, un tableau déplorable d'actions tombant de 60 à 90 % et la majorité de ces entreprises ne donne aucun dividende.

The New Platinum Industrial Company, qui a acheté un groupe de mines de platine très productives, comptant sur un rendement annuel de 130 pouds, n'en a produit que 50.

Cuivre. — Tandis qu'au XVIIIe siècle il y avait plus de 20 fonderies dans l'Oural, il n'en survit que 2 plus ou moins importantes ; une troisième est sur le point de fermer, car les sources de production des minerais se sont considérablement taries.

Pendant les deux dernières années, la production a augmenté ; elle était de 2 548 tonnes en 1898 et elle s'est élevée à 3 710 tonnes en 1900, par suite des prix très élevés (actuellement 91 livres sterling la tonne) qui ont prévalu récemment et qui ont insufflé un peu de vie temporaire dans une industrie en décadence. Plus de 8 064 tonnes de cuivre sont chaque année importées en Russie, sous forme de barres et d'articles marchands.

PRODUCTION DE PLATINE ET DE CUIVRE DANS L'OURAL (1891-1900).

Années	Quantité			
	Platine		Cuivre	
	Pouds	Onces Troy	Pouds	Tonnes
1891. . . .	258	135 874	174 000	2 806
1892. . . .	279	146 934	183 000	2 951
1893. . . .	311	163 787	174 000	2 806
1894. . . .	318	167 473	145 000	2 339
1895. . . .	269	141 668	151 000	2 435
1896. . . .	301	158 520	167 000	2 693
1897. . . .	345	181 693	169 000	2 726
1898. . . .	365	192 225	158 000	2 548
1899. . . .	363	191 172	230 000	3 710
1900. . . .	332	174 846	230 000	3 710

LA PRODUCTION DE CHARBON EN AUTRICHE

(*Journal of the Society of Arts.*)

Grâce au rapport récent émané du Ministère de l'Agriculture autrichien, nous avons quelques données sur l'industrie du charbon dans l'Empire en 1899, l'année la plus récente sur laquelle on puisse se procurer des comptes rendus officiels. Cette année-là, en Autriche, le nombre total des mines de lignite a été de 831, mais seulement 246 ont été exploitées. Le nombre total de personnes employées dans ces mines a été de 50 790. La production de lignite a été, cette année-là, de 21 751 794 tonnes, représentant une valeur totale de 3 864 000 livres sterling. — Sur cette quantité, les mines de l'État,

à Brüks et Hall, ont produit 787 821 tonnes et les différentes entreprises particulières, 20 963 973 tonnes.

De plus, on a fabriqué avec le lignite 53 027 tonnes de briquettes. Le total des exportations de lignite s'est élevé à 8 669 496 tonnes, sans compter 32 460 tonnes de briquettes.

La grande majorité de ces exportations a été en Allemagne ; la Hongrie, l'Italie, la Suisse, la Bosnie et l'Herzégovine ont pris le reste. — Le nombre des mines qui produisent le charbon bitumineux a été de 326, dont 138 seulement ont été exploitées pendant l'année qui nous occupe.

Le nombre total d'ouvriers employés dans cette branche de l'industrie du charbon a été de 62 943. La quantité de charbon bitumineux produit a été de 11 455 138 tonnes, représentant une valeur totale de 3 633 000 livres sterling.

La production de coke a été de 1 226 909 tonnes, évaluées à environ 874 000 livres sterling. La quantité de charbon consommé pour cet usage a été de 1 941 500 tonnes et la proportion de coke obtenu a été de 63,19 %.

Les exportations de charbon bitumineux se sont élevées à 1 239 808 tonnes et celles de coke à 475 209 tonnes. Elles sont allées surtout en Hongrie et dans l'empire allemand. On verra, d'après ce qui est dit ci-dessus, que la production annuelle totale de charbon en Autriche est supérieure à 33 000 000 de tonnes. A ce chiffre, on doit ajouter 7 à 8 000 000 de tonnes provenant de la Hongrie, ce qui porte la production totale de charbon dans l'Empire à 41 000 000 de tonnes.

Toutefois, comme l'Autriche-Hongrie consomme de 58 à 62 000 000 de tonnes, le déficit annuel dont profite l'importation s'élève à environ 18 000 000 de tonnes.

INDUSTRIE MINIÈRE EN ESPAGNE

Argent. — En 1900, l'Espagne a produit 94 507 kilogrammes d'argent provenant presque en totalité de la désargentation du plomb. De plus, 89 355 kilogrammes ont été exportés sous forme de plomb argentifère, ce qui donne une extraction totale de 183 862 kilogrammes en augmentation de 14 411 kilogrammes sur l'année précédente.

Mercure. — On a produit, en 1900, 32 237 bouteilles ; en 1899, la production avait été de 39 364 bouteilles ; cette diminution (18,2 %) est due à la Société des mines d'Almaden qui a réduit sa production.

Cuivre. — En 1899, on a extrait 2 521 875 tonnes de pyrites cuivreuses et en 1900, 2 652 650 ; sur cette quantité la compagnie de Rio Tinto a extrait 1 894 504 tonnes et Tharsis, 449 226. La production totale de cuivre provenant de minerais espagnols a été estimée à 45 000 tonnes.

Plomb

Plomb	1899	1900
Lingots, etc.	162 131	153 937
Tuyaux, etc.	664	544
En minerais	6 212	3 109
Consommée en Espagne	13 500	14 000

Zinc. — On a extrait 87 000 tonnes de minerais en 1900 et 119 770 en 1899. En 1900, on a exporté 41 776 tonnes de blende et 11 423 tonnes de calamine.

Il n'y a en Espagne qu'un seul établissement pour le traitement des minerais de zinc. La Real Compania Asturiana, qui a produit l'année dernière 5 784 tonnes de zinc.

Pyrites de fer. — 356 019 tonnes ont été exportées l'année dernière et 321 278 en 1899.

Minerais de manganèse. — L'extraction qui, en 1899, avait atteint près de 140 000 tonnes, n'a été en 1900 que de 131 450 tonnes.

Eng. et Mining Journal, 18 mai 1901.

LE PRIX DE REVIENT DU CHARBON EN EUROPE

Engineering and Mining Journal.

Le rapport de la Société Anonyme des Mines et Fonderies de zinc de la Vieille Montagne concernant l'année 1900, contient d'intéressants renseignements qui permettent d'apprécier l'influence que la récente élévation du prix du charbon en Europe a eue ici sur les fondeurs de zinc. Nos lecteurs se rappelleront que nous avons déjà attiré leur attention sur cet important sujet.

Selon le rapport de la Compagnie de la Vieille Montagne, les établissements de ce genre en Belgique, en Allemagne et en France ont cousommé, en 1900, 494 945 tonnes métriques de charbon évaluées à 8 469 377 francs, soit une moyenne de 17 fr. 11 la tonne contre une consommation de 471 285 tonnes évaluées à 6 414 166 francs, soit une moyenne de 13 fr. 61 la tonne en 1899.

L'élévation du prix du charbon a été par conséquent pour cette compagnie de 2 055 211 francs, augmentation énorme en elle-même, mais d'autant plus désastreuse que le prix de revient du charbon employé en 1899 accusait déjà une sérieuse augmentation sur celui de 1898. En réalité, le prix du charbon n'a fait que s'élever pendant les cinq dernières années puisque le prix de celui consommé par la Compagnie de la Vieille Montagne a été 10 fr. 52 la tonne en 1896. 11 fr. 17 en 1897 ; 11 fr. 92 en 1898 ; 13 fr. 61 en 1899 et 17 fr. 11 en 1900. En même temps, la qualité du charbon baissait tellement qu'il fallait augmenter la quantité pour faire le même travail.

L'élévation du prix du charbon a eu pour résultat de faire baisser les dividendes de la Compagnie de 1 827 francs par action en 1900 par rapport à 1899 et de 3 504 francs par action pendant les dernières cinq années de 1896 à 1900 (y compris ces deux années);

C'est en Belgique que l'élévation du prix du charbon a atteint le maximum et c'est malheureusement dans ce pays que sont situées les plus nombreuses et les plus importantes de la compagnie de la Vieille Montagne.

En 1900, le prix moyen du charbon employé par les fonderies belges a été de 18 fr. 19 la tonne métrique contre 9 fr. 96 en 1896 ; pour les fonderies allemandes, les chiffres correspondants sont 12 fr. 41 et 10 fr. 13 et pour les fonderies françaises 11 fr. 63 et 9 fr. 62.

Si l'on considère que dans les meilleures fonderies de France, de Belgique et de l'Ouest de l'Allemagne, il faut de 3 à 4 tonnes de charbon pour distiller une seule tonne d'oxyde de zinc avec de la calamine renfermant 50 % de zinc, il est facile de se rendre compte de l'augmentation du prix de la livre d'oxyde de zinc dans l'Europe occidentale.

Par exemple, pour la Belgique, l'élévation du prix de revient de la production dû à la seule hausse du charbon a été, en prenant comme taux très bas de consommation 3 : 1, de plus de 0,2 % par livre, ce qui représente une augmentation considérable si l'on envisage le prix de revient total de la fonte d'une livre de zinc; encore ne faisons-nous pas entrer dans ce calcul la consommation du charbon nécessaire pour le grillage du minerai sulfuré, pour le zinc laminé en feuilles et divers autres usages accessoires.

A la fin de 1900, les contrats passés pour une partie de la consommation de la Vieille-Montagne ont été renouvelés à raison de 22 francs la tonne métrique ; un prix qui a été jugé désastreux.

Dans ces conditions, il n'est pas étonnant que la compagnie cherche des mines qui puissent fournir le charbon nécessaire à sa consommation et qu'elle ait déjà acheté des terrains miniers situés près de ses usines françaises.

Les raisons de l'élévation du prix du charbon en Belgique sont de trois natures. D'abord comme les couches s'épuisent graduellement et que l'exploitation

des mines s'effectue à une profondeur plus grande dans des conditions plus difficiles, le prix de la production monte naturellement et nécessairement. Ceci ne suffirait pas toutefois à expliquer cette hausse de prix considérable pendant une période aussi courte que celle que représente cinq années. La principale cause réside avant tout dans la demande croissante de charbon due à la grande expansion de l'activité industrielle du XIX[e] siècle.

On prétend, de plus, que la hausse des prix peut être en grande partie attribuée à la difficulté d'obtenir les services d'un nombre d'hommes suffisant pour que la production réponde à la demande toujours croissante.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

Saint-Amand (Cher). — Imp. BUSSIÈRE.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE

TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS LE

MERCURE SCIENTIFIQUE

(Année 1901)

A

Acide acétique. — Acide acétique, p. 99.
Acide sulfurique. — L'acide sulfurique au Japon, p. 103. — L'acide sulfurique au Japon, p. 116.
Agriculture. — Expériences agricoles dans l'Inde, p. 83.
Albumine. — Industrie de l'albumine en Chine, p. 52.
Alcool — Production de l'alcool en Russie, p. 21.
Amiante. — L'industrie de l'amiante au Canada, p. 116.
Amidon. — L'industrie de l'amidon en Allemagne, p. 103.
Arsenic. — Possibilité de production d'arsenic aux Etats-Unis, p. 169.

B

Beurre. — Les succédanés du beurre aux Etats-Unis, p. 139.
Bibliographie. — Leçons de chimie physique, par Van't Hoff, p. 11. — Au pays du caoutchouc, par Ackermann, p. 11. — Die garungs organismen in der théorie und praxis der Alkoholgarungs gewerbe; par Alle Klöcker, p. 26. — La théorie des ions et l'électrolyse, par Hollard, p. 20. — Traité de chimie analytique qualitative suivi de Tables systématiques pour l'analyse minérale, par Duparc, p. 20. — L'électricité à la portée de tout le monde; par Claude, p. 43. — La betterave à sucre; par Malpeaux, p. 74. — Encyclopédie universelle des industries tinctoriales et des industries annexes, par Garçon, p. 74. — Traité général des applications de la chimie, par Garçon, p. 75. — Analyse chimique et purification des eaux potables, par Guichard, p. 91. — Analyse des engrais. Recueil international des méthodes officielles en usage dans les principaux pays d'Europe et d'Amérique; par Siderski, p. 91. — L'année industrielle, 1900. par Max de Nansouty, p. 91. — Die schokoladen Fabrikation, par Dr Paul Zipperer, p. 105. — Annuaire Universel de la Photographie, par Ch. Mendel, p. 105, — Revue des médicaments nouveaux et de quelques médications nouvelles, par Crinon, p. 105. — Palladium, iridium, rhodium, par E. Leidié, p. 106. — Les tourbillons cellulaires dans une nappe liquide, par H. Bénard, p. 106. — Les industries céramiques, par Auscher et Quillard, p. 106. — Les nouveautés chimiques pour 1901, par C. Poulenc; p. 107. — L'éducation physique en Suède, par Demeny (Georges), p. 121. — Les œuvres de Jeunesse au Palais des Congrès, p. 121. — Traité de chimie industrielle, par R. Wagner et F. Fischer, p. 121. — Les carbures d'hydrogène, par M. Berthelot, p. 122. — Leitfaden der Wetterkunde, gemeinverständlichBearbeitet, par von Dr R. Börnstein. professor an der Königl. Landwirthschftalichen Hochschule zu Berlin, p. 170. — Traité de la teinture et de l'impression des matières colorantes artificielles, 4e partie : Matières colorantes azoïques. Nouvelles matières colorantes artificielles rouges, par Jos. Depierre, p. 170. — Low-Temperature Research, at the Royal Institution of Great Britain, p. 171. — Traité de Microbiologie, par E. Duclaux, membre de l'Institut, Directeur de l'Institut Pasteur, Professeur à la Sorbonne et à l'Institut agronomique, p, 171.
Bitume. — Production du bitume en Turquie, p. 131.

C

Camphre. — L'industrie du camphre, p. 19. — Le camphre à Formose en 1899, p. 20. — Le monopole du camphre à Formose, p. 90.
Caoutchouc. — Le caoutchouc dans la Rhodésia, p. 41. — L'industrie du caoutchouc dans le bassin de l'Amazone, p. 51.
Cellulose. — La fabrication et la consommation de la cellulose dans le monde, p. 103.
Chemin de fer électrique. — Système électrique du chemin de fer souterrain de New-York, p. 171.
Charbon. — La production de charbon en Autriche, p. 185 — Le prix de revient du charbon en Europe, p. 185.
Ciment. — La fabrication du ciment en Russie, p. 9.
Commerce. — Le commerce en France en 1900, p. 53. — Le commerce de la France en 1901, p 132.
Couleurs. — L'industrie des couleurs aux Etats-Unis, p. 147.
Cuivre. — Production du cuivre dans le monde, p. 153. — Production du cuivre aux Etats-Unis (Amérique), p. 182. — Production de platine et de cuivre dans l'Oural (Russie), p. 183.

D

Dynamite. — Destruction par la dynamite, p. 25.

E

Emaux. — Sur les émaux, par M. C. S. Tomes, p. 21.
Engrais. — Importation des engrais, des os calcinés à blanc et du noir animal en France, p. 58. — Exportation française des engrais, des tourteaux, des os calcinés à blanc et du noir animal, p. 58. — Nitrate de soude, p. 85. — Les gisements de guano au Pérou, p. 104. — Importation des engrais, des os calcinés à blanc et du noir animal en France, p 137. — Exportation française des engrais, des tourteaux, des os calcinés à blanc et du noir animal, p. 137.

F

Fer et Acier. — Le fer et l'acier en Nouvelle-Zélande p. 10.

G

Graphite. — Le graphite de Bavière comparé au graphite de Ceylan, p. 169.
Guano. — Le commerce de guano du Pérou en Europe pendant l'année 1900, p. 138.
Gutta. — L'exploitation de la gutta dans les Indes Néerlandaises, p. 24.

H

Huiles, gommes, résines. — Importation des huiles, gommes. résines et espèces médicinales en France, p. 56. — Exportation française des huiles, gommes, résines, espèces médicinales, p. 56. — Importation des huiles, gommes, résines et espèces médicinales en France, p. 135. — Exportation française des huiles, gommes résines, espèces médicinales, p. 135.

I

Indigo. — Situation actuelle de l'industrie de l'indigo par M. F. M. Perkin, p. 35. — L'industrie de l'indigo aux Indes, p. 36. — L'indigo en Allemagne, p. 37. — La récolte d'indigo aux Indes anglaises en 1900, p. 117.
Industrie chimique. — L'industrie chimique en Pologne, p. 25. — L'industrie chimique en Italie, p. 71. — La situation de l'industrie-russe, p. 117.
Iode. — L'iode au Japon, p. 20.

L

Laque. — L'industrie de la laque dans l'Assam, p. 68.
Lin. — La culture du lin et la production d'huile de lin aux Etats-Unis, p. 104.

M

Manganèse. — Le commerce des minerais de manganèse en Russie, p. 70. — La production du manganèse dans le monde, p. 119.
Marbre. — L'industrie du marbre de Carrare (Italie), p. 67.
Men hol. — Production et exportation d'huile de menthe et de menthol cristallisé, p. 118.
Mercure. — La production de mercure des Etats-Unis, p. 25. — Le mercure en Toscane (Italie), p. 182.
Mica. — Le mica dans la province de Québec (Canada), par J. Obalski, p. 163.
Minerais. — Importation des minerais, métaux rares, houilles, bitumes, pétroles, etc., p. 57. — Exportation française des minerais, métaux rares, houilles, bitumes, pétroles, etc., p. 57. — Ressources minérales des Philippines, p. 73. — Production minière du Canada en 1900, p. 121. — Importation des minerais, métaux rares, houilles, bitumes, pétroles, etc., en France, p. 136. — Exportation française des minerais, métaux rares houilles, bitumes, pétroles, etc. p. 136. — Les minéraux de l'Oural, p. 152. — Production minérale en Allemagne, p. 155. — Les minéraux de l'Empire Ottoman; par H. R. Fastrow, p. 167. — L'industrie minière en Espagne, p. 184.

P

Palmine. — La palmine ou beurre artificiel retiré de l'huile de coco, p. 120. — La fabrication du beurre de coco à Mannheim, p. 151.
Papier. — L'industrie du papier en Russie, p. 89. — Minéral inattaquable par les acides à l'usage des fabricants de papier, p. 154.
Parfumerie. — Industrie de la parfumerie allemande, p. 139.
Pétrole. — L'industrie du pétrole aux Etats-Unis en 1899, p. 40. — L'industrie russe du pétrole pendant le 1er semestre 1900, p. 40. — La concurrence entre les pétroles américains et russes, p. 70. — Le monopole du pétrole en Allemagne, p. 104. — De l'emploi du pétrole comme désincrustant, par Marcel Guédras, p. 147. — Rendement de pétrole à Bakou pendant les années 1899 et 1900, p. 150. — L'industrie du pétrole en Russie, p. 151.
Phosphates. — L'industrie des phosphates aux Etats-Unis en 1899, p. 71. — Découvertes de phosphates, p. 88. Découvertes de gisements de phosphate en Egypte, leur importance pour l'agriculture égyptienne, p. 131.
Pierres artificielles. — La pierre de construction artificielle en Allemagne, p. 153.
Pierres lithographiques. — Les pierres lithographiques en Allemagne, p. 10.
Pierre ponce, p. 182.
Platine. — Le platine en 1900, p. 88.
Produits chimiques. — Importation des produits chimiques en France, p. 53. — Exportation des produits chimiques français, p. 53. — Importation des produits chimiques en France, p. 132. — Exportation des produits chimiques français, p. 132.
Pulpe de bois. — La pulpe de bois au Canada, p. 72.

R

Raffinage électrolytique. — Raffinage électrolytique des métaux aux Etats-Unis, p. 120.

S

Salpêtre. — La situation du marché de salpêtre du Chili, p. 119.
Scories. — Consommation de scorie basique, p. 152.
Sel. — L'industrie du sel en Sicile, p. 38.
Société industrielle de Rouen. — Programme de l'exposition, p. 26.
Société industrielle de Mulhouse. — Programme des prix à décerner en 1901, p. 5.
Soie artificielle. — La soie artificielle en Europe, p. 120.
Soufre. — Notes sur l'industrie du soufre, par M. A. Franck, p. 3. — Les gisements de soufre de l'île d'Etrofu, p. 87. — Les gisements de soufre du Japon, p. 102. — L'industrie du soufre en Sicile, p. 103, — Le syndicat du soufre en Sicile, p. 120. — Nouveaux gisements de soufre en Russie, p. 120.
Substances médicinales, — Importation des substances propres à la médecine et à la parfumerie en France, p. 59. — Exportation française des substances propres à la médecine et à la parfumerie, p. 59. — Importation des substances propres à la médecine et à la parfumerie en France, p. 138. — Exportation française des substances propres à la médecine et à la parfumerie, p. 138.
Sucre. — La culture de la betterave en Russie, p. 5. — L'industrie du sucre de betterave en Russie, p. 10. — Le sucre d'érable dans la province de Québec, p. 10. — L'industrie du sucre de betterave en Russie, p. 24. — Le sucre en 1900, p. 37. — Importation des sucres bruts raffinés et des mélasses en France, p. 58. — Exportation française des sucres bruts et raffinés, p. 58. — Industrie du sucre de betterave en Allemagne, p. 86. — Le sucre de betterave en Espagne, p. 102. — Production des matières sucrées artificielles, p. 104. — L'industrie du sucre en Portugal, par M. H. Mastbaum, p. 115. — L'industrie du sucre en Espagne, p. 120. — Importation des sucres bruts raffinés et des mélasses en France, p. 137. — Exportation française des sucres bruts et raffinés, p. 137. — L'industrie du sucre de betterave aux Etats-Unis, p. 152.

T

Teintures et tannins. — Importations des teintures et tannins en France, p. 55. — Exportation française des teintures et tannins, p. 55. — Importation des teintures et tannins en France, p. 134. — Exportation française des teintures et tannins, p. 134.
Teintures préparées et couleurs. — Importation et exportation des teintures préparées et couleurs en France, p. 54. — Importation des teintures préparées et des couleurs en France p. 133. — Exportation des teintures préparées et des couleurs françaises, p. 133.
Thé. — La production du thé dans l'Inde, p. 22.

U

Usine électrique. — Grande usine électrique en Angleterre, p. 155.

V

Vins. — Station œnologique de Bourgogne, p. 171. — Culture de la vigne, p. 179.

TABLE DES AUTEURS

	Pages
Fastrow (H. R.)	167
Franck (A.)	3
Guédras (Marcel)	147
Mastbaum (M. H.)	115
Obalski (J.)	133
Perkin (F. M.)	35
Tomes (C. S.)	21